

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-160427

(43)Date of publication of application : 12.06.2001

(51)Int.Cl. H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 2000-288872 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 22.09.2000 (72)Inventor : MIKOSHIBA SATOSHI

SUMINO HIROYASU

YONEZU MAKI

HAYASE SHUJI

(30)Priority

Priority number : 11269762

Priority date : 24.09.1999

Priority country : JP

(54) ELECTROLYTE COMPOSITION, PHOTSENSITIZATION TYPE SOLAR
BATTERY AND MANUFACTURING METHOD OF PHOTSENSITIZATION
TYPE SOLAR BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide electrolyte composition in which energy conversion efficiency of solar battery can be improved, and further, in which a high energy conversion efficiency can be obtained when the solar battery is used in the environment of higher temperatures.

SOLUTION: The electrolyte is equipped with an electrolyte containing at least one kind of imidazolium salt selected from the group composed of 1-methyl-3-propylimidazolium iodide, 1-methyl-3-isopropylimidazolium iodide, 1-methyl-3-butyylimidazolium iodide, 1-methyl-3-isobutyylimidazolium iodide and 1-methyl-3-s-butyylimidazolium iodide, halogen-containing compound and a compound which contains at least one kind of element selected from the group composed of N, P and S and which is possible to form an onium salt with the halogen-containing compound.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 25.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isopropyl imidazolium iodide, The electrolyte containing at least one kind of imidazolium salt chosen from the group which consists of 1-methyl-3-butyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isobutyl imidazolium iodide, and 1-methyl-3-s butyl imidazolium iodide, The electrolyte constituent characterized by providing the compound containing at least one kind of element chosen from the group which it dissolves in the halogen content compound dissolved in said electrolyte, and said

electrolyte, and can form said halogen content compound and onium salt, and which consists of N, P, and S.

[Claim 2] said N and P -- and -- an S twist -- the electrolyte constituent according to claim 1 characterized by the compound containing at least one kind of element chosen from a group having at least one kind of radical chosen from the group which consists of the 1st class amino group, the 2nd class amino group, the 3rd class amino group, and a phosphoretted hydrogen radical (-PH₂).

[Claim 3] The compound containing at least one kind of element chosen from the group which consists of said N, P, and S A tris-2 aminoethyl amine, poly diaryl monomethylamine, the poly allyl compound dimethylamine, The poly dimethyl allylamine, the poly allylamine, poly dimethylaminoethyl methyl methacrylate, Poly dimethylaminoethyl methacrylate, polyvinyl phenyl diphenylphosphine, 1, 2-phenylene screw phosphine, 1, a 3-bis(diphenyl phosphino) propane, 1, a 5-bis(diphenyl phosphino) pentane, bis(methylthio) methane, 1 and 1-bis(methylthio)-2-nitro ethylene and (**)-- the electrolyte constituent according to claim 1 characterized by being one or more sorts of compounds chosen from the group which consists of an ethyl sulfide, the polyvinyl phenyl phenylthio ether, and ethyl (bis-ethyl thio) acetate.

[Claim 4] The electrolyte constituent according to claim 1 characterized by furthermore the organic solvent containing.

[Claim 5] The electrolyte constituent according to claim 4 characterized by the content of said organic solvent being 65 or less % of the weight.

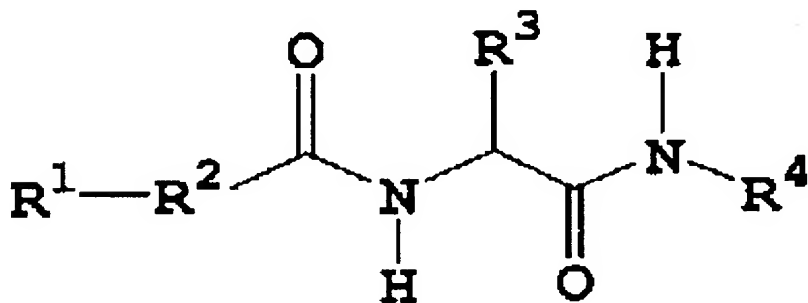
[Claim 6] The electrolyte constituent according to claim 1 characterized by furthermore water containing.

[Claim 7] The content of water is an electrolyte constituent according to claim 6 characterized by being 10 or less % of the weight when the total quantity with said imidazolium salt is made into 100 % of the weight.

[Claim 8] The content of water is an electrolyte constituent according to claim 6 characterized by being 0.01 % of the weight or more and 10 % of the weight or less when the total quantity with said imidazolium salt is made into 100 % of the weight.

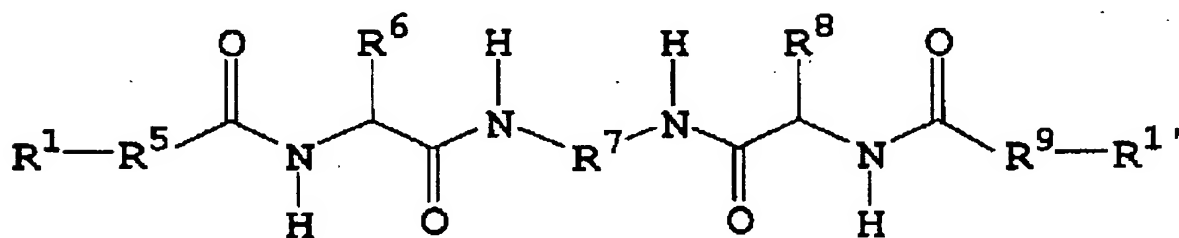
[Claim 9] Said halogen content compound is an electrolyte constituent according to claim 1 characterized by consisting of at least one kind chosen from the compound shown in the following-izing 1 --izing 7.

[Formula 1]



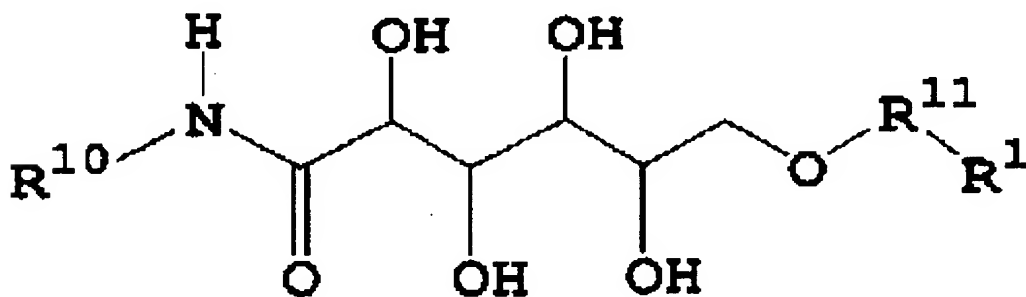
However, in the above-izing 1, said R2 is a divalent organic radical, said R1 is an organic radical containing a halogen atom, and said R4 is [said R3 is a univalent organic radical and] a univalent organic radical.

[Formula 2]



However, said R7 is a divalent organic radical, in the above-izing 2, said R1 is an organic radical containing a halogen atom, and said R9 is [said R1' is an organic radical containing a halogen atom, and / said R5 is a divalent organic radical, and / said R6 is a univalent organic radical, and / said R8 is a univalent organic radical, and] a divalent organic radical.

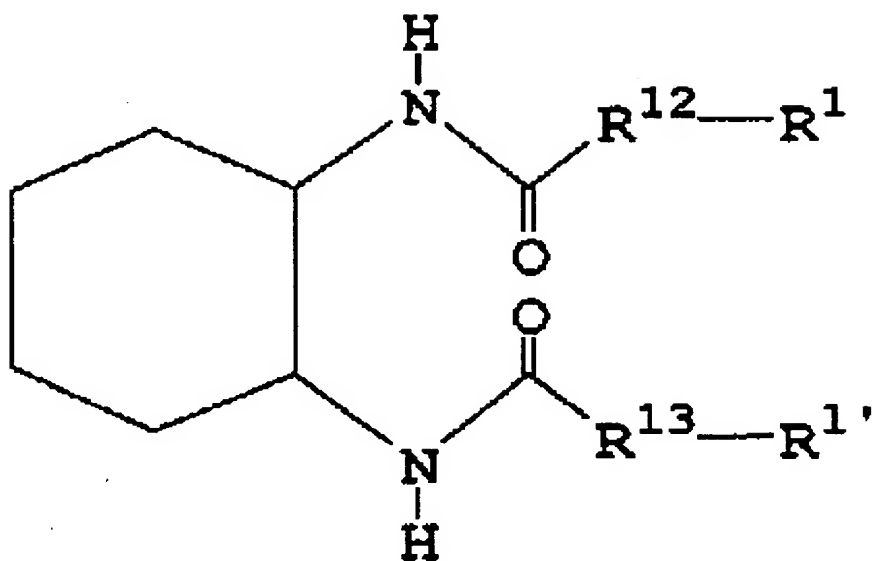
[Formula 3]



However, in the above-izing 3, said R1 is an organic radical containing a halogen atom, said R10 is a univalent organic radical, and said R11 is a divalent

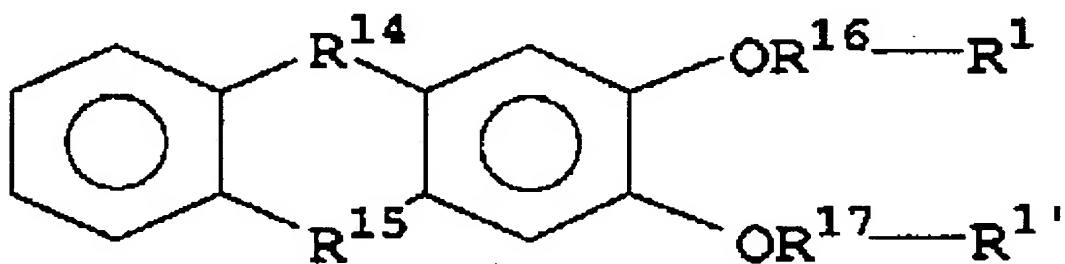
organic radical.

[Formula 4]



However, in the above-izing 4, said R¹' is an organic radical containing a halogen atom, said R¹ is an organic radical containing a halogen atom, and said R¹³ is [said R¹² is a divalent organic radical and] a divalent organic radical.

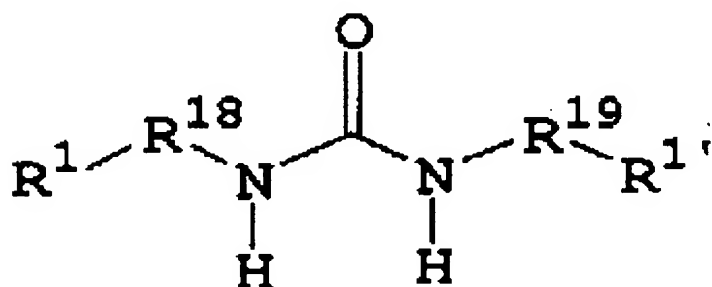
[Formula 5]



However, in the above-izing 5, said R¹⁵ is -(C=O)- or -CH-, said R¹ is an organic radical containing a halogen atom, said R¹' is an organic radical containing a halogen atom, said R¹⁴ is -(C=O)- or -CH-, and said R¹⁷ is [said R¹⁶ is a

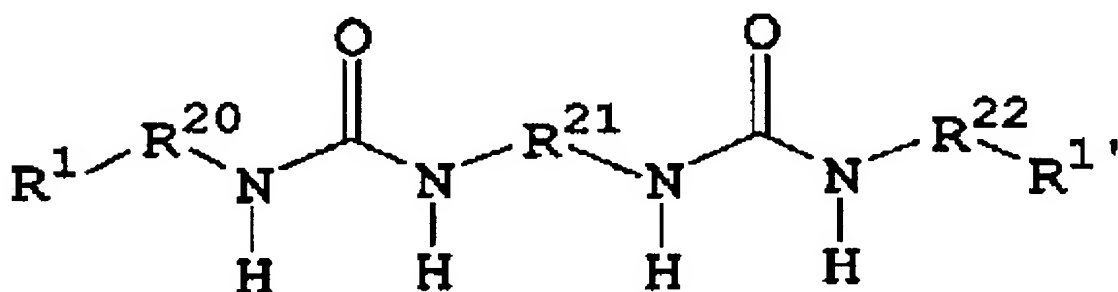
divalent organic radical and] a divalent organic radical.

[Formula 6]



However, in the above-izing 6, said R1' is an organic radical containing a halogen atom, said R1 is an organic radical containing a halogen atom, and said R19 is [said R18 is a divalent organic radical and] a divalent organic radical.

[Formula 7]

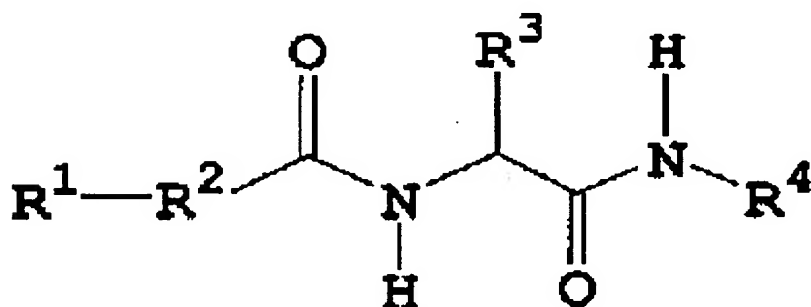


However, in the above-izing 7, said R20 is a divalent organic radical, said R1 is an organic radical containing a halogen atom, and said R22 is [said R1' is an organic radical containing a halogen atom, and / said R21 is a univalent organic radical and] a divalent organic radical.

[Claim 10] said N and P -- and -- an S twist -- the electrolyte constituent

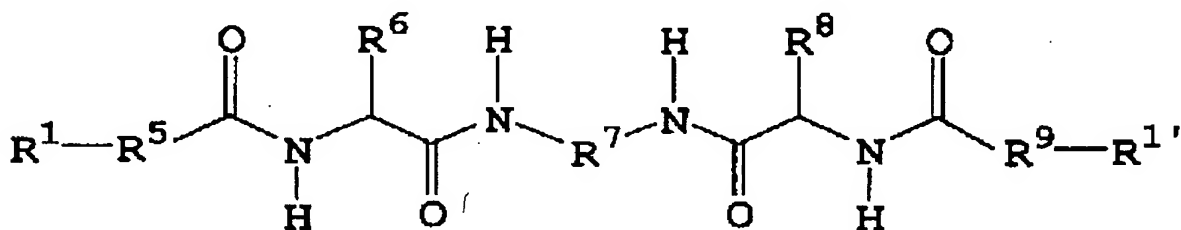
according to claim 1 characterized by the compound containing at least one kind of element chosen from a group consisting of at least one kind chosen from the compound shown in the following-izing 8.--izing 14.

[Formula 8]



however, the above-izing 8 -- setting -- said R1 -- N and P -- and -- an S twist -- said R2 is a divalent organic radical, it is a radical containing the atom which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and said R4 is [said R3 is a univalent organic radical, and] a univalent organic radical.

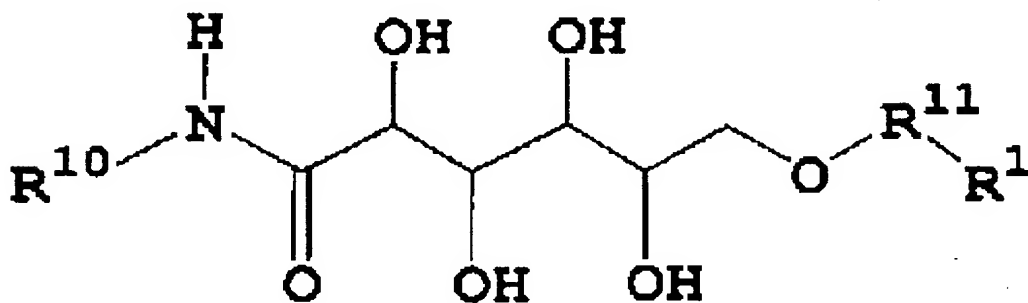
[Formula 9]



In the above-izing 9, said R1 is a radical containing the atom which consists of at least one kind of atom chosen from the group which consists of N, P, and S. However, said R1' N and P -- and -- an S twist -- said R7 is a divalent organic

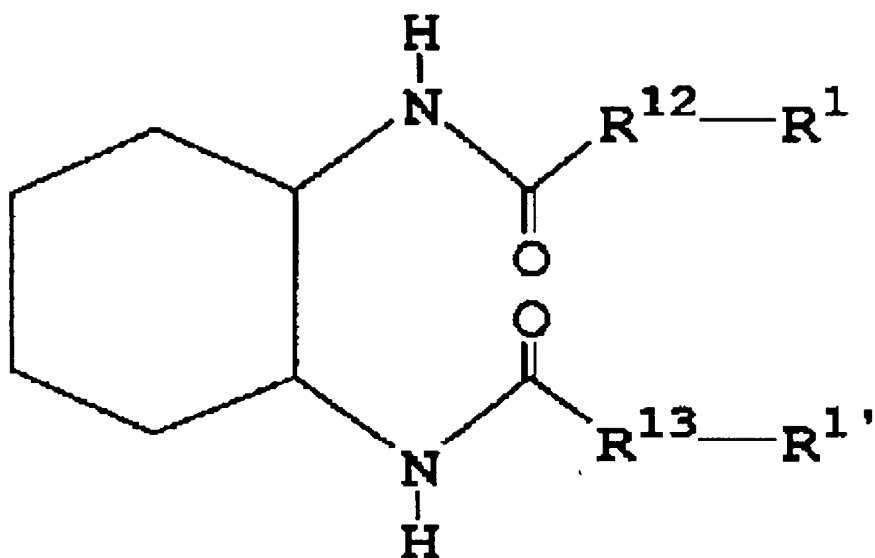
radical, it is a radical containing the atom which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and said R9 is [said R5 is a divalent organic radical, and / said R6 is a univalent organic radical, and / said R8 is a univalent organic radical, and] a divalent organic radical.

[Formula 10]



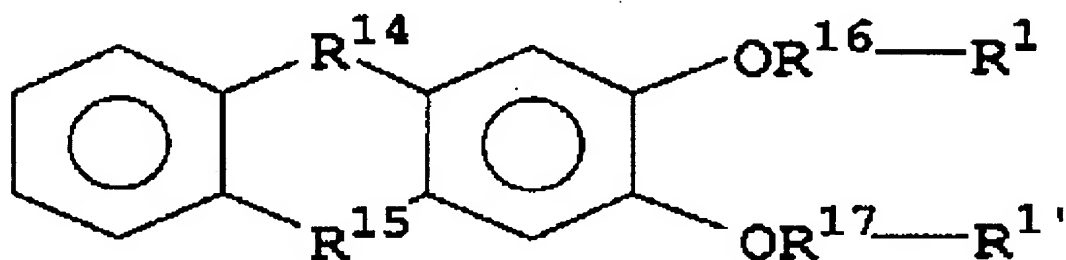
however, the above-izing 10 -- setting -- said R1 -- N and P -- and -- an S twist -- it is a radical containing the atom which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and said R10 is a univalent organic radical, and said R11 is a divalent organic radical.

[Formula 11]



however, the above-izing 11 -- setting -- said R¹ -- N and P -- and -- an S twist -- the radical containing the atom which consists of at least one kind of atom chosen from a group -- it is -- said R^{1'} -- N and P -- and -- an S twist -- it is a radical containing the atom which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and said R¹² is a divalent organic radical, and said R¹³ is a divalent organic radical.

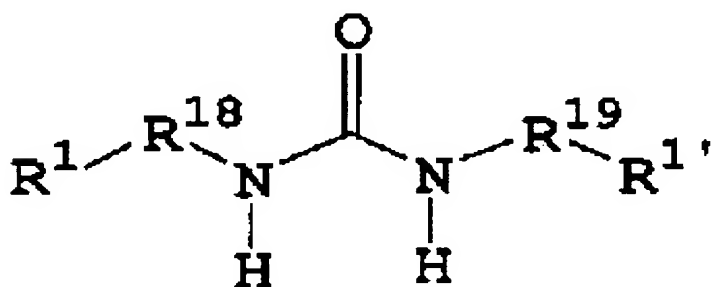
[Formula 12]



In the above-izing 12, said R¹ is a radical containing the atom which consists of at least one kind of atom chosen from the group which consists of N, P, and S.

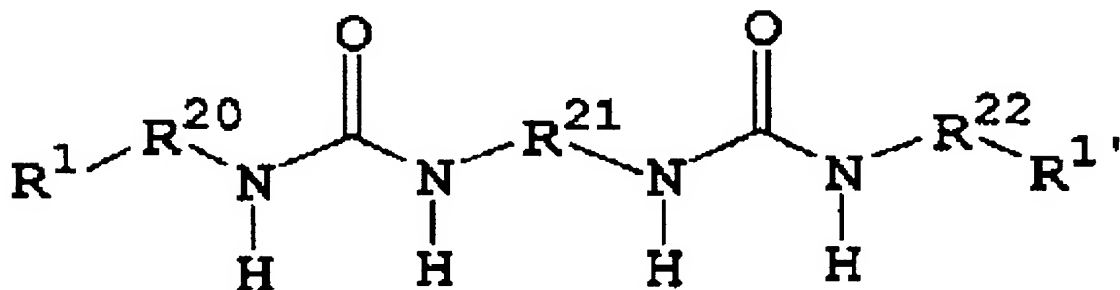
However, said R1' N and P -- and -- an S twist -- said R15 is -(C=O)- or -CH-, it is a radical containing the atom which consists of at least one kind of atom chosen from a group, said R14 is -(C=O)- or -CH-, and said R17 is [said R16 is a divalent organic radical, and] a divalent organic radical.

[Formula 13]



however, the above-izing 13 -- setting -- said R1 -- N and P -- and -- an S twist -- the radical containing the atom which consists of at least one kind of atom chosen from a group -- it is -- said R1' -- N and P -- and -- an S twist -- it is a radical containing the atom which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and said R18 is a divalent organic radical, and said R19 is a divalent organic radical.

[Formula 14]



In the above-izing 14, said R1 is a radical containing the atom which consists of at least one kind of atom chosen from the group which consists of N, P, and S. However, said R1' N and P -- and -- an S twist -- said R20 is a divalent organic radical, it is a radical containing the atom which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and said R22 is [said R21 is a univalent organic radical, and] a divalent organic radical.

[Claim 11] The opposite substrate which counters on a front face with the n-type-semiconductor electrode currently adsorbed in coloring matter, and said n-type-semiconductor electrode, Said n-type-semiconductor electrode of said opposite substrate, and the electric conduction film formed in the field which counters, N and P -- and -- an S twist -- with the polymer of the onium salt formed from the compound containing at least one kind of element chosen from a group, and a halogen content compound 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isopropyl imidazolium iodide, The electrolyte containing at least one kind of imidazolium salt chosen from the group which consists of 1-methyl-3-butyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isobutyl imidazolium iodide, and 1-methyl-3-s butyl imidazolium iodide is contained. And the photosensitization mold solar battery characterized by providing the gel electrolyte which relays said n-type-semiconductor inter-electrode charge transport to said electric

conduction film.

[Claim 12] Said halogen content compound is a photosensitization mold solar battery according to claim 11 characterized by the halogen atomic numbers per molecule being two organic halogenides.

[Claim 13] said N and P -- and -- an S twist -- the photosensitization mold solar battery according to claim 11 characterized by the compound containing at least one kind of element chosen from a group having at least one kind of radical chosen from the group which consists of the 1st class amino group, the 2nd class amino group, the 3rd class amino group, and a phosphoretted hydrogen radical (-PH₂).

[Claim 14] The compound containing at least one kind of element chosen from the group which consists of said N, P, and S A tris-2 aminoethyl amine, poly diaryl monomethylamine, the poly allyl compound dimethylamine, The poly dimethyl allylamine, the poly allylamine, poly dimethylaminoethyl methyl methacrylate, Poly dimethylaminoethyl methacrylate, polyvinyl phenyl diphenylphosphine, 1, 2-phenylene screw phosphine, 1, a 3-bis(diphenyl phosphino) propane, 1, a 5-bis(diphenyl phosphino) pentane, bis(methylthio) methane, 1 and 1-bis(methylthio)-2-nitro ethylene, a (**) ethyl sulfide, The photosensitization mold solar battery according to claim 11 characterized by being one or more sorts of compounds chosen from the group which consists of

the polyvinyl phenyl phenylthio ether and ethyl (bis-ethyl thio) acetate.

[Claim 15] Said gel electrolyte is a photosensitization mold solar battery according to claim 11 characterized by containing an organic solvent further.

[Claim 16] The content of said organic solvent in said gel electrolyte is a photosensitization mold solar battery according to claim 15 characterized by being 65 or less % of the weight.

[Claim 17] The content of said organic solvent in said gel electrolyte is a photosensitization mold solar battery according to claim 15 characterized by being 1 % of the weight or more and 20 % of the weight or less.

[Claim 18] Said gel electrolyte is a photosensitization mold solar battery according to claim 11 characterized by containing water further.

[Claim 19] The content of the water in said gel electrolyte is a photosensitization mold solar battery according to claim 18 characterized by being 10 or less % of the weight when the total quantity with said imidazolium salt is made into 100 % of the weight.

[Claim 20] The content of the water in said gel electrolyte is a photosensitization mold solar battery according to claim 18 characterized by being 0.01 % of the weight or more and 10 % of the weight or less when the total quantity with said imidazolium salt is made into 100 % of the weight.

[Claim 21] The content of the water in said gel electrolyte is a photosensitization

mold solar battery according to claim 18 characterized by being 0.5 % of the weight or more and 5 % of the weight or less when the total quantity with said imidazolium salt is made into 100 % of the weight.

[Claim 22] Said halogen content compound is a photosensitization mold solar battery according to claim 11 characterized by consisting of at least one kind chosen from the compound shown in the above-izing 1 --izing 7.

[Claim 23] said N and P -- and -- an S twist -- the photosensitization mold solar battery according to claim 11 characterized by the compound containing at least one kind of element chosen from a group consisting of at least one kind chosen from the compound shown in the above-izing 8 --izing 14.

[Claim 24] The opposite substrate which counters on a front face with the n-type-semiconductor electrode currently adsorbed in coloring matter, and said n-type-semiconductor electrode, Said n-type-semiconductor electrode of said opposite substrate, and the electric conduction film formed in the field which counters, It is the manufacture approach of a photosensitization mold solar battery of providing the gel electrolyte which relays said n-type-semiconductor inter-electrode charge transport to said electric conduction film.
1-methyl-3-propyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isopropyl imidazolium iodide,
The electrolyte containing at least one kind of imidazolium salt chosen from the group which consists of 1-methyl-3-butyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isobutyl

imidazolium iodide, and 1-methyl-3-s butyl imidazolium iodide, [which can form / the halogen content compound dissolved in said electrolyte, and / said halogen content compound and onium salt while dissolving in said electrolyte] N and P -- and -- an S twist -- with the process made to permeate said n-type-semiconductor electrode while pouring the electrolyte constituent possessing the compound containing at least one kind of element chosen from a group into the gap which exists between said n-type-semiconductor electrodes and said electric conduction film Said N, P -- and -- an S twist -- by forming the polymer of onium salt from the compound containing at least one kind of element chosen from a group, and said halogen content compound The manufacture approach of the photosensitization mold solar battery characterized by providing the process which is made to gel said electrolyte constituent and obtains said gel electrolyte.

[Claim 25] The manufacture approach of the photosensitization mold solar battery according to claim 24 characterized by performing 50-200-degree C heat treatment in the case of said gelation.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a photosensitization mold solar battery of using said electrolyte constituent for an electrolyte constituent and the photosensitization mold solar-battery list which used this electrolyte constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] The general structure of a photosensitization mold solar battery is indicated by JP,1-220380,A. This solar battery is equipped with the electrode (oxide electrode) which consisted of things which made the front face of the transparence semi-conductor layer which consists of a particle of a metallic oxide support coloring matter, this electrode and the transparent electrode which counters, and the liquefied carrier moving bed by which it is placed between inter-electrode [said]. Since such a solar battery has the liquefied carrier moving bed, it is called the photosensitization mold solar battery of a wet method.

[0003] Said photosensitization mold solar battery operates through the following processes. That is, from a transparent electrode side, the light which carried out incidence reaches the coloring matter supported by the transparence semi-conductor layer front face, and excites this coloring matter. The excited

coloring matter passes an electron for whether being Sumiya in a transparence semi-conductor layer. The coloring matter just charged by losing an electron on the other hand is neutralized by the reception electrical-and-electric-equipment target in an electron from the ion diffused from the carrier moving bed. The ion which passed the electron is diffused in a transparent electrode, and receives an electron. A wet photosensitization mold solar battery operates by using as a negative electrode and a positive electrode this oxide electrode and the transparent electrode which counters this, respectively.

[0004] A low-molecular solvent is used in a wet photosensitization mold solar battery. It is necessary to shield severely in order to prevent this liquid spill. However, it is difficult to maintain shielding between long years, and worries about the effect to degradation and the environment of a component function by evaporation of a solvent molecule, or solvent disappearance by the liquid spill. From such a thing, using the ion conductivity solid electrolyte which does not contain a low-molecular solvent, or the solid-state organic substance of electronic conduction nature is proposed instead of the liquefied carrier moving bed. Such a solar battery is called all solid-state photosensitization mold solar batteries.

[0005] In these solid-states photosensitization mold solar battery, although there is no fear of ****, a new trouble has arisen. That is, since contact to TiO_2 and an

electrolyte runs short with the lack of trespass of the solid electrolyte of a between [TiO_2 particles with large surface area] while electric resistance increases, an energy conversion efficiency falls. Moreover, since the coefficients of thermal expansion of a semiconductor electrode and a solid-state conduction ingredient differ, in the heat cycle, the junction interface of a semiconductor electrode and a solid-state conduction ingredient tended to peel, and degradation of the energy conversion efficiency for it has arisen.

[0006] As explained above, a wet photosensitization mold solar battery has a trouble of disappearance of a solvent in the leakage list of the liquefied carrier moving bed. On the other hand, all solid-state photosensitization mold solar batteries have a trouble of peeling in the junction interface of a semiconductor electrode and a solid-state conduction ingredient in a heat cycle in buildup of electric resistance, and a contact lack list.

[0007] Since it is such, the photosensitization mold solar battery equipped with a gel electrolyte is proposed. This gel electrolyte contains the electrolyte which consists of iodine and an iodide, the organic solvent in which said electrolyte is dissolved, and a gelling agent. That is, the solvent in which iodine is dissolved consists only of an organic solvent in said gel electrolyte.

[0008] However, since it is easy to escape an organic solvent outside through the closure section of a solar battery, the presentation of a gel electrolyte

deteriorates by volatilization of an organic solvent, and a photosensitization mold solar battery equipped with the gel electrolyte which has said presentation has the trouble that an energy conversion efficiency falls.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By using a new electrolyte, this invention can improve the energy conversion efficiency of a solar battery, and also when a solar battery is further used for it under hot environments, it aims at offering the manufacture approach of the electrolyte constituent which can be obtained by the high energy conversion efficiency, a photosensitization mold solar battery, and a photosensitization mold solar battery.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The electrolyte constituent concerning this invention 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isopropyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-butyl imidazolium iodide, The electrolyte containing at least one kind of imidazolium salt chosen from the group which consists of 1-methyl-3-isobutyl imidazolium iodide and 1-methyl-3-s butyl imidazolium iodide, N and P which it dissolves in the halogen content compound dissolved in said electrolyte, and said electrolyte, and can form said halogen content compound and onium salt -- and -- an S twist -- it is characterized by providing the compound containing at least one kind of element chosen from a

group.

[0011] The n-type-semiconductor electrode by which the photosensitization mold solar battery concerning this invention is adsorbed in coloring matter on the front face, Said n-type-semiconductor electrode, the opposite substrate which counters, and said n-type-semiconductor electrode of said opposite substrate and electric conduction film formed in the field which counters, N and P -- and -- an S twist -- with the polymer of the onium salt formed from the compound containing at least one kind of element chosen from a group, and a halogen content compound 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isopropyl imidazolium iodide, The electrolyte containing at least one kind of imidazolium salt chosen from the group which consists of 1-methyl-3-butyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isobutyl imidazolium iodide, and 1-methyl-3-s butyl imidazolium iodide is contained. And it is characterized by providing the gel electrolyte which relays said n-type-semiconductor inter-electrode charge transport to said electric conduction film.

[0012] The manufacture approach of the photosensitization mold solar battery concerning this invention The opposite substrate which counters on a front face with the n-type-semiconductor electrode currently adsorbed in coloring matter, and said n-type-semiconductor electrode, Said n-type-semiconductor electrode of said opposite substrate, and the electric conduction film formed in the field

which counters, It is the manufacture approach of a photosensitization mold solar battery of providing the gel electrolyte which relays said n-type-semiconductor inter-electrode charge transport to said electric conduction film. 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isopropyl imidazolium iodide, The electrolyte containing at least one kind of imidazolium salt chosen from the group which consists of 1-methyl-3-butyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isobutyl imidazolium iodide, and 1-methyl-3-s butyl imidazolium iodide, [which can form / the halogen content compound dissolved in said electrolyte, and / said halogen content compound and onium salt while dissolving in said electrolyte] N and P -- and -- an S twist -- with the process made to permeate said n-type-semiconductor electrode while pouring the electrolyte constituent possessing the compound containing at least one kind of element chosen from a group into the gap which exists between said n-type-semiconductor electrodes and said electric conduction film said N and P -- and -- an S twist -- it is characterized by providing the process which is made to gel said electrolyte constituent and obtains said gel electrolyte by forming the polymer of onium salt from the compound containing at least one kind of element chosen from a group, and said halogen content compound.

[0013] Moreover, the electrolyte constituent characterized by providing the compound which has at least one kind of nitrogen content radical chosen from

the group which consists of the 1st class amino group which according to this invention it dissolves in the electrolyte containing a reversible redox couple, the halogen content compound dissolved in said electrolyte, and said electrolyte, and can form said halogen content compound and onium salt, the 2nd class amino group, and the 3rd class amino group is offered.

[0014] Furthermore, the n-type-semiconductor electrode by which the front face is adsorbed in coloring matter according to this invention, Said n-type-semiconductor electrode, the opposite substrate which counters, and said n-type-semiconductor electrode of said opposite substrate and electric conduction film formed in the field which counters, The polymer of the onium salt formed from the compound which has at least one kind of nitrogen content radical chosen from the group which consists of the 1st class amino group, the 2nd class amino group, and the 3rd class amino group, and a halogen content compound, The photosensitization mold solar battery characterized by providing the gel electrolyte which contains the electrolyte containing a reversible redox couple, and relays said n-type-semiconductor inter-electrode charge transport to said electric conduction film is offered.

[0015] Furthermore, the n-type-semiconductor electrode by which the front face is adsorbed in coloring matter according to this invention, Said n-type-semiconductor electrode, the opposite substrate which counters, and

said n-type-semiconductor electrode of said opposite substrate and electric conduction film formed in the field which counters, The electrolyte which is the manufacture approach of a photosensitization mold solar battery of providing the gel electrolyte which relays said n-type-semiconductor inter-electrode charge transport to said electric conduction film, and contains a reversible redox couple, [which can form / the halogen content compound dissolved in said electrolyte, and / said halogen content compound and onium salt while dissolving in said electrolyte] The electrolyte constituent possessing the compound which has at least one kind of nitrogen content radical chosen from the group which consists of the 1st class amino group, the 2nd class amino group, and the 3rd class amino group The process made to permeate said n-type-semiconductor electrode while pouring into the gap which exists between said n-type-semiconductor electrodes and said electric conduction film, The manufacture approach of the photosensitization mold solar battery characterized by providing the process which is made to gel said electrolyte constituent and obtains said gel electrolyte is offered by forming the polymer of onium salt from the compound which has said nitrogen content radical, and said halogen content compound.

[0016]

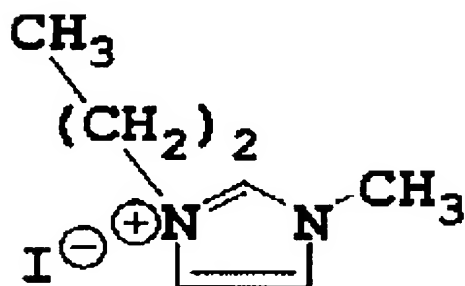
[Embodiment of the Invention] The 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide the

electrolyte constituent concerning this invention is indicated to be to the following-ization 15, 1-methyl-3-isopropyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-butyl imidazolium iodide, The electrolyte containing at least one kind of imidazolium salt chosen from the group which consists of 1-methyl-3-isobutyl imidazolium iodide and 1-methyl-3-s butyl imidazolium iodide, The compound containing at least one kind of element A chosen from the group which it dissolves in the halogen content compound dissolved in said electrolyte and said electrolyte, and can form said halogen content compound and onium salt, and which consists of N, P, and S is provided.

[0017] In addition, said electrolyte has the gestalt of a liquid.

[0018]

[Formula 15]



[0019] Said imidazolium salt is a compound which crystallization hardly produces to near -20 degree C, and is not disassembled to near 200 degree C. That is, said imidazolium salt can take the gestalt of a liquid within the limits of

-20 degrees C - 200 degrees C.

[0020] This electrolyte constituent is prepared by dissolving said compound and said halogen content compound in said electrolyte, for example. Said electrolyte constituent is liquid. Moreover, by dissolving the compound containing said element A in said electrolyte, by preparing Electrolyte A and dissolving said halogen content compound in said electrolyte, Electrolyte B is prepared and Electrolyte A and Electrolyte B which were obtained are kept. It is possible to use the mixed electrolyte which is the need about the kept electrolyte A and Electrolyte B and which was mixed by the way and obtained as an electrolyte constituent.

[0021] As for said electrolyte, it is desirable that a reversible redox couple is included.

[0022] Said reversible redox couple can be supplied from the mixture of iodine (I_2) and an iodide, an iodide, a bromide, hydroquinone, a TCNQ complex, etc. The redox couple which consists of iodine, I^- supplied from the mixture of an iodide, and I_3^- especially is desirable.

[0023] As for said redox couple, it is desirable to show an oxidation reduction potential smaller 0.1-0.6v than the oxidation potential of the coloring matter mentioned later. The redox couple which shows an oxidation reduction potential smaller 0.1-0.6v than the oxidation potential of coloring matter can receive an

electron hole from the coloring matter with which a reduction kind like for example, I⁻ oxidized. While being able to carry out the rate of the charge transport between a n-type-semiconductor electrode and the electric conduction film early with the electrolyte containing this redox couple, an open end electrical potential difference can be made high.

[0024] Said electrolyte constituent may contain the iodide further. As said iodide, the fused salt of the iodide of alkali metal, the iodide of an organic compound, and an iodide etc. can be mentioned, for example.

[0025] As fused salt of said iodide, the iodide of heterocycle nitrogen-containing compounds, such as an imidazolium salt, pyridinium salt, quarternary ammonium salt, a pyrrolidinium salt, a PIRAZORIJIUMU salt, an iso thia ZORIJINIUMU salt, and an iso OKISAZORIJINIUMU salt, can be used.

[0026] As fused salt of said iodide, for example 1 and 1-dimethyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-ethyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-pentyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isopentyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-hexyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-iso hexyl (branching) imidazolium iodide, 1-methyl-3-ethyl imidazolium iodide, 1, 2-dimethyl-3-propyl imidazole iodide, 1-ethyl-3-isopropyl imidazolium iodide, 1-propyl-3-propyl imidazolium iodide, pyrrolidinium iodide, etc. can be mentioned. One sort chosen from the classes mentioned above or two sorts or more can be used for the fused salt of said iodide.

[0027] Said electrolyte constituent can contain an organic solvent. Since the electrolyte constituent containing an organic solvent can lower viscosity, it tends to permeate a n-type-semiconductor electrode.

[0028] As said organic solvent, dimethoxyethane, diethoxy ethane, etc. are mentioned as the chain-like ether, such as a tetrahydrofuran and 2 1 methyl tetrahydrofuran, as chain-like carbonate, such as annular carbonate, such as ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, and diethyl carbonate, gamma-butyrolactone, an acetonitrile, methyl propionate, ethyl propionate, and cyclic ether, for example. At least one kind chosen from the classes mentioned above can be used for said organic solvent.

[0029] As for the content of the organic solvent in said electrolyte constituent, it is desirable to carry out to 65 or less % of the weight. When the content of an organic solvent exceeds 65 % of the weight, while there is a possibility that deterioration of a gel electrolyte may arise notably, there is a possibility of depositing in an electrolyte constituent, without a cross linking agent like an element A content compound having melted into the solvent. As for the content of an organic solvent, it is desirable to carry out to 1 % of the weight or more and 20% of the weight or less.

[0030] As for said electrolyte constituent, it is desirable to contain water. The

electrolyte constituent containing water can make higher the energy conversion efficiency of a photosensitization mold solar battery.

[0031] When the content of the water in said electrolyte constituent makes the total quantity of said imidazolium salt and said water 100 % of the weight, it is desirable to carry out to 10 or less % of the weight. When the still more desirable range of the content of water makes the total quantity of said imidazolium salt and said water 100 % of the weight, it is 0.01 % of the weight or more and 10 % of the weight or less, and the most desirable range is 0.5 % of the weight or more and 5 % of the weight or less to 100 % of the weight of said total quantities.

[0032] Subsequently, the compound containing at least one kind of element A chosen from the group which can form a halogen content compound and onium salt, and which consists of N, P, and S is explained.

[0033] In the compound containing said element A, it is desirable to have two or more radicals per molecule containing Element A. Although it is good as for same class in the element A content radical which exists in 1 molecule, you may have two or more kinds of mutually different element A content radicals in 1 molecule. There is a possibility that the polymerization degree of the polymer of the onium salt formed from said element A content compound and said halogen content compound as the number of the element A content radicals per molecule is one may become low, and gelation of an electrolyte constituent may become

difficult. the element A content per molecule -- the more desirable range of the base is 2 or more and 1,000,000 or less.

[0034] The gestalt of said element A content compound can be made into a monomer, oligomer, a polymer, etc.

[0035] What has a substituent containing at least one kind of atom A chosen from the group which consists of N, P, and S as said element A content compound, for example in a principal chain or a side chain can be mentioned. The location of atomic A content substituent is not limited as long as the target polymer is obtained.

[0036] Especially the frame of the principal chain of said element A content compound is not limited, for example, can be used as polyethylene, polyester, a polycarbonate, a polymethyl methacrylate, a polyacrylonitrile, a polyamide, polyethylene terephthalate, etc.

[0037] At least one kind of radical chosen from the group which consists of a radical drawn from the 1st class amino group, the 2nd class amino group, the 3rd class amino group, a phosphoretted hydrogen radical (PH₂-), and a nitrogen-containing heterocyclic compound as said substituent, for example can be used. Although said element A content compound is good as for same class in the substituent which exists in 1 molecule, it may have two or more kinds of mutually different substituents in 1 molecule. Especially, the 1st class amino

group, the 2nd class amino group, and the 3rd class amino group are desirable.

[0038] As the 3rd class nitrogen with which said the 1st class amino group, said the 2nd class amino group, and said the 3rd class amino group are included, amino-group, N-methylamino radical, N, and N-dimethylamino radical, N-ethylamino radical, N, and N-diethylamino radical, N-propylamino radical, N, and N-dipropylamino radical, N-butylamino radical, N, and N-dibutylamino radical etc. can be mentioned, for example.

[0039] As said nitrogen-containing heterocycle substituent, for example A PIROIRU radical, an imidazolyl radical, A PIRAZOIRU radical, an iso thiazoyl radical, an iso OKISAZOIRU radical, a pyridyl radical, A pyrazinyl radical, a pyrimidinyl group, a pilus DAJINIRU radical, an in DORIJINIRU radical, An iso in DOIRU radical, the Inn Doyle radical, an iso AZOIRU radical, the Puri Nils radical, a KUINORIJINIRU radical, An ISOKUI noil radical, a KUINOIRU radical, a phthalazinyl radical, a naphthyridinyl group, A kino KISAKINIJIRU radical, a quinoa KISAZORINIRU radical, a SHINOINIRU radical, a ferry JINIRU radical, A KARUBA SOL radical, a cull BORINIRU radical, a phenan dust JINIRU radical, a bitter taste dust nil radical, A peri MIJIRU radical, a phenan SHIROINIRU radical, a FENAJINIRU radical, a phenothiazinyl group, A filler ZANIRU radical, a phenoxazinyl radical, a pyrrolidinyl radical, a pylori nil radical, An imidazolidinyl radical, an imidazo RINIRU radical, a PIRARIZORIJINIRU radical, a

PIRAZORINIRU radical, A piperidyl radical, a piperazinyl radical, an in DORINIRU radical, an iso in DORINIRU radical, a quinuclidinyl radical, a morpholinyl radical, 1-methyl imidazolyl radical, 1-ethyl imidazolyl radical, 1-propyl imidazolyl radical, etc. can be mentioned. Moreover, the spiro ring formation which consists of one or more sorts of nitrogen-containing heterocycle substituents chosen from the classes mentioned above as said substituent, the aggregate (heterocycle aggregate) of two or more sorts of nitrogen-containing heterocycle substituents chosen from the classes mentioned above may be used.

[0040] As a compound containing N, polyvinyl imidazole, Pori (4-vinylpyridine), polybenzimidazole, a bipyridyl, TAPIRIJIRU, a polyvinyl pyrrole, 1 and 3, 5-tris (3-dimethylamino) propyl hexahydro-1,3,5-triazine, a tris-2 aminoethyl amine, poly diaryl monomethylamine, the poly allyl compound dimethylamine, the poly dimethyl allylamine, the poly allylamine, poly dimethylaminoethyl methyl methacrylate, poly dimethylaminoethyl methacrylate, etc. can be mentioned, for example. One sort chosen from the classes mentioned above or two sorts or more can be used for said compound. Especially, a tris-2 aminoethyl amine, poly diaryl monomethylamine, the poly allyl compound dimethylamine, the poly dimethyl allylamine, the poly allylamine, poly dimethylaminoethyl methyl methacrylate, and poly dimethylaminoethyl methacrylate are desirable.

[0041] As a compound containing P, the monomer which has a phosphoretted hydrogen radical, oligomer, or a polymer can be mentioned, for example. Specifically, a polyvinyl phenyl diphenylphosphine, 1, 2-phenylene screw phosphine, 1, 3-bis(diphenyl phosphino) propane, 1, and 5-bis(diphenyl phosphino) pentane etc. can be mentioned. One sort chosen from the classes mentioned above or two sorts or more can be used for said compound.

[0042] As a compound containing S, a thing including thioether structure can be mentioned, for example. concrete -- bis(methylthio) methane, 1, and 1-bis(methylthio)-2-nitro ethylene and (**)-- an ethyl sulfide, the polyvinyl phenyl phenylthio ether, ethyl (bis-ethyl thio) acetate, etc. can be mentioned. One sort chosen from the classes mentioned above or two sorts or more can be used for said compound.

[0043] As said element A content compound and a halogen content compound which forms a polymer, an organic halogenide is desirable.

[0044] As for a halogen content compound, it is desirable to make the halogen atomic number per molecule or more into two. The halogen atom of a different class in 1 molecule is made to exist, and although it is good also considering the total amount of a halogen atomic number as two or more, or more one kinds of two halogen atoms may be made to exist in 1 molecule in such a compound. There is a possibility that the polymerization degree of the polymer obtained

from said onium salt and said halogen content compound as the halogen atomic number per molecule is one piece may become low, and gelation of an electrolyte constituent may become difficult. The more desirable range of the halogen atomic number per molecule is 2 or more and 1,000,000 or less.

[0045] As a halogen content compound whose halogen atomic number per molecule is two or more For example, dibromomethane, dibromoethane, dibromopropane, dibromo butane, A dibromo pentane, a dibromo hexane, a dibromo heptane, a dibromo octane, A dibromo nonane, a dibromo decane, a dibromo undecane, a dibromo dodecane, A dibromo tridecane, dichloromethane, a dichloroethane, dichloropropane, Dichlorobutane, dichloropentane, a dichloro hexane, a dichloro heptane, A dichloro octane, a dichloro nonane, a dichloro decane, a dichloro undecane, A dichloro dodecane, a dichloro tridecane, diiodomethane, diiodo ethane, A diiodo propane, diiodo butane, a diiodo pentane, a diiodo hexane, A diiodo heptane, a diiodo octane, a diiodo nonane, a diiodo decane, A diiodo undecane, a diiodo dodecane, a diiodo tridecane, 1, 2 and 4, 5-tetrakis bromomethyl benzene, Epichlorohydrin oligomer, epibromohydrin oligomer, a hexa BUROMO cyclo dodecane, Tris (3 and 3-dibromo-2-BUROMO propyl) isocyanuric acid, 1, 2, 3-TORIBUROMO propane, diiodo perfluoro ethane, a diiodo perfluoro propane, Polyfunctional halogenides, such as a copolymer of a diiodo perfluoro hexane, polyepichlorohydrin,

polyepichlorohydrin, and the polyethylene ether, poly epibromohydrin, and a polyvinyl chloride, can be mentioned. One sort or two sorts or more of organic halogenides chosen from the classes mentioned above as said halogen content compound can be used. Especially, two organic halogenides have a desirable halogen atomic number per molecule.

[0046] In this invention, one or more kinds of compounds chosen from the compound shown in the following-izing 16 --izing 22 as a halogen content compound, using one or more kinds of compounds chosen from the compound shown in the following-izing 16 --izing 22 as said element A content compound can be used. Moreover, the both sides of the element A content compound shown in the following-izing 16 --izing 22 and the halogen content compound shown in the following-izing 16 --izing 22 may be made to contain in an electrolyte constituent.

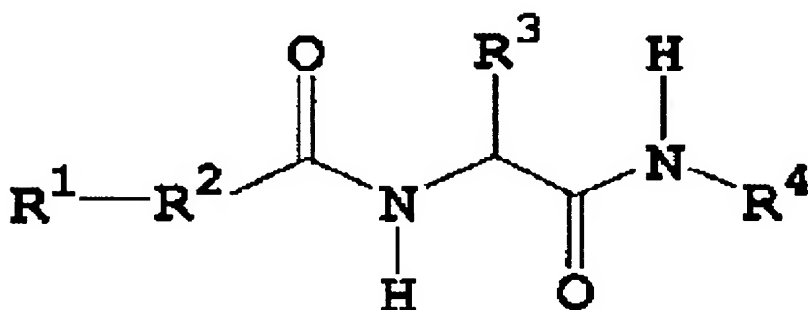
[0047] When the compound shown in the following-izing 16 --izing 22 is introduced 0.1% to several% into an organic solvent or other liquids, self-organizing is caused and said liquid is made to gel by the hydrogen bond by the hydrogen atom contained in amide association in said compound, or an urea bond. This gel matter is usually called physical gel. Although association which produces hydrogen bond can produce hydrogen bond not only by amide association and the urea bond but by the hydrogen atom contained in other

association, since gelation capacity has the strongest urea bond, its compound with an urea bond is desirable. [whether one or more kinds of compounds chosen from the compound shown as an element A content compound in the electrolyte constituent concerning this invention at following ** 16-22 are made to contain, and] One or more kinds of compounds chosen from the compound which is made to contain one or more kinds of compounds chosen from the compound shown in the following-ization 16-22 as a halogen content compound, or is shown in the following-ization 16-22 as an element A content compound and a halogen content compound are made to contain, respectively. In order that said element A content compound and said halogen content compound may produce an addition reaction by the addition reaction nature functional group at any time [which is contained in these compounds] and may form a polymer while the physical interaction between compounds, i.e., self-organizing of a compound, arises if it cools after reducing the viscosity of such an electrolyte constituent with heating, said electrolyte constituent gels. Since the physical interaction has produced such a gel electrolyte between this polymer while it contains the polymer formed by the chemical bond as a gelling agent, in connection with a temperature rise, gel can carry out phase transition, and it can avoid the shape of a sol, and becoming liquefied, and also when a temperature rise arises, gel with the high stability with which the gel state is maintained can

be obtained. Moreover, since the amount of a polymer produces gelation at least, the electric conductivity of a gel electrolyte can be improved.

[0048]

[Formula 16]



[0049] however, the above-izing 16 -- setting -- said R1 -- N and P -- and -- an S twist -- said R2 is a divalent organic radical, it is a substituent containing the atom A which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and an organic radical containing a halogen atom, and said R4 is [said R3 is a univalent organic radical, and] a univalent organic radical.

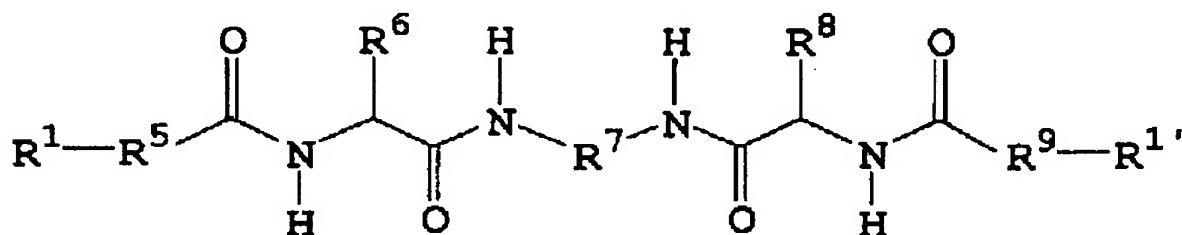
[0050] Having mentioned above and the same thing can be used about said substituent. The radical drawn from the organic halogenide of the class mentioned above as an organic radical containing said halogen atom can be used. As said univalent organic radical which are R3 and said R4, an isopropyl group, an isobutyl radical, s-butyl, t-butyl, a nonyl radical, a decyl group, an octadecyl radical, a nona decyl group, the Aye Ko decyl group, etc. can be

mentioned, for example. As said R3, s-butyl is desirable. Moreover, as said R4, an octadecyl radical is desirable. Even if said R3 and said R4 are the thing of the same class, it may also be the thing of a mutually different class.

[0051] As said divalent organic radical which is R2, oxide, methylene oxide, etc. can be mentioned, for example. Especially, methylene oxide is desirable.

[0052]

[Formula 17]



[0053] They are a substituent containing the atom A which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and an organic radical containing a halogen atom. however, the above-izing 17 -- setting -- said R1 -- N and P -- and -- an S twist -- They are a substituent containing the atom A which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and an organic radical containing a halogen atom. said R1' -- N and P -- and -- an S twist -- Said R7 is a divalent organic radical, said R5 is a divalent organic radical, and said R9 is [said R6 is a univalent organic radical, and / said R8 is a univalent organic radical, and] a divalent organic radical.

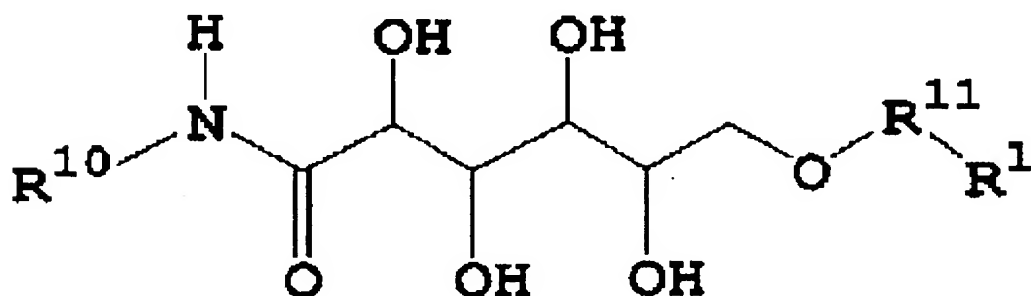
[0054] When said R1 is made into said substituent, said R1' is made into said substituent. On the other hand, when said R1 is made into said organic radical, said R1' is made into said organic radical. Even if the class of radical of said R1 and said R1' is the same, it may be made into a mutually different class. The *****-ization 16 having explained and the same thing can be used as an organic radical containing said substituent and said halogen atom.

[0055] The *****-ization 16 having explained and the same thing can be used as said univalent organic radical which are R6 and said R8. Even if said R6 and said R8 are the thing of the same class, it may also be the thing of a mutually different class.

[0056] The *****-ization 16 having explained and the same thing can be used as a divalent organic radical which are said R5, said R7, and said R9. Even if said R5, said R7, and said R9 are the things of the same class, they may also be the thing of a mutually different class.

[0057]

[Formula 18]



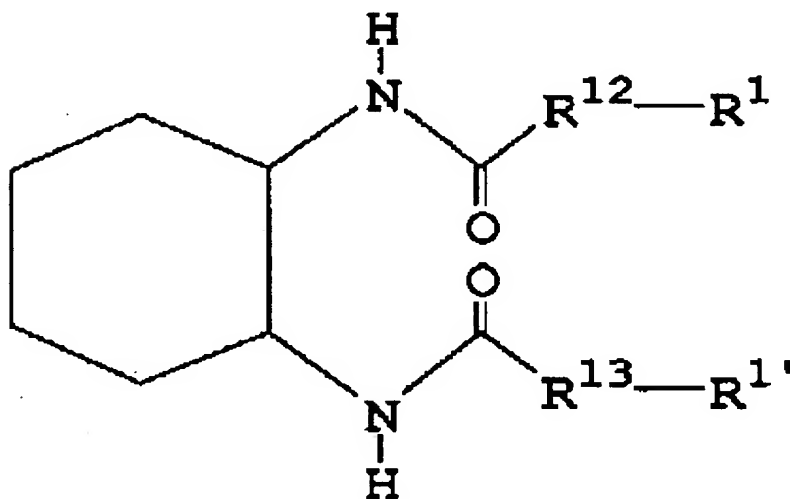
[0058] however, the above-izing 18 -- setting -- said R1 -- N and P -- and -- an S twist -- it is a substituent containing the atom A which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and an organic radical containing a halogen atom, and said R10 is a univalent organic radical, and said R11 is a divalent organic radical.

[0059] The *****-ization 16 having explained and the same thing can be used as an organic radical containing said substituent and said halogen atom.

[0060] As said divalent organic radical which is R11, the *****-ization 16 having explained and the same thing can be used for said univalent organic radical list which is R10, respectively. Even if said R10 and said R11 are the thing of the same class, it may also be the thing of a mutually different class.

[0061]

[Formula 19]



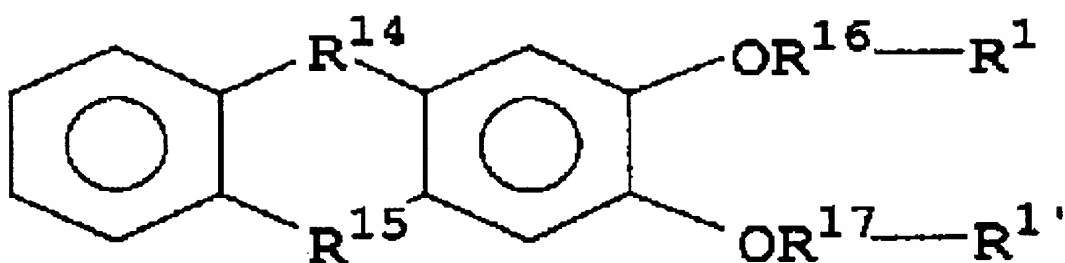
[0062] They are a substituent containing the atom A which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and an organic radical containing a halogen atom. however, the above-izing 19 -- setting -- said R1 -- N and P -- and -- an S twist -- said R1' -- N and P -- and -- an S twist -- it is a substituent containing the atom A which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and an organic radical containing a halogen atom, and said R12 is a divalent organic radical, and said R13 is a divalent organic radical.

[0063] When said R1 is made into said substituent, said R1' is made into said substituent. On the other hand, when said R1 is made into said organic radical, said R1' is made into said organic radical. Even if the class of radical of said R1 and said R1' is the same, it may be made into a mutually different class. The *****-ization 16 having explained and the same thing can be used as an organic radical containing said substituent and said halogen atom.

[0064] The *****-ization 16 having explained and the same thing can be used as said divalent organic radical which are R12 and said R13. Even if said R12 and said R13 are the thing of the same class, it may also be the thing of a mutually different class.

[0065]

[Formula 20]



[0066] They are a substituent containing the atom A which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and an organic radical containing a halogen atom. however, the above-izing 20 -- setting -- said R1 -- N and P -- and -- an S twist -- They are a substituent containing the atom A which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and an organic radical containing a halogen atom. said R1' -- N and P -- and -- an S twist -- Said R15 is -(C=O)- or -CH-, said R14 is -(C=O)- or -CH-, and said R17 is [said R16 is a divalent organic radical, and] a divalent organic radical.

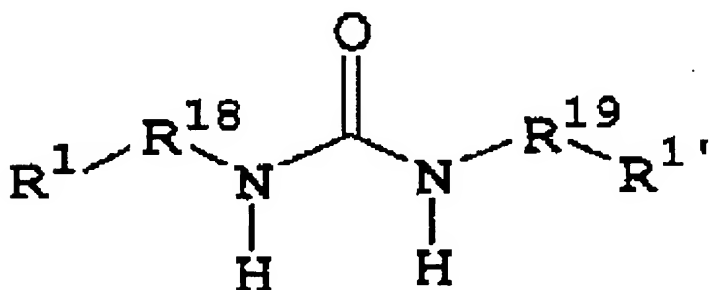
[0067] When said R1 is made into said substituent, said R1' is made into said substituent. On the other hand, when said R1 is made into said organic radical, said R1' is made into said organic radical. Even if the class of radical of said R1 and said R1' is the same, it may be made into a mutually different class. The *****-ization 16 having explained and the same thing can be used as an organic radical containing said substituent and said halogen atom.

[0068] Even if said R14 and said R15 are the same, it may be made into a mutually different class.

[0069] The *****-ization 16 having explained and the same thing can be used as said divalent organic radical which are R16 and said R17. Even if said R16 and said R17 are the thing of the same class, it may also be the thing of a mutually different class.

[0070]

[Formula 21]



[0071] They are a substituent containing the atom A which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and an organic radical containing a halogen atom. however, the above-izing 21 -- setting -- said R1 -- N and P -- and -- an S twist -- said R1' -- N and P -- and -- an S twist -- it is a substituent containing the atom A which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and an organic radical containing a halogen atom, and said R18 is a divalent organic radical, and said R19 is a divalent organic radical.

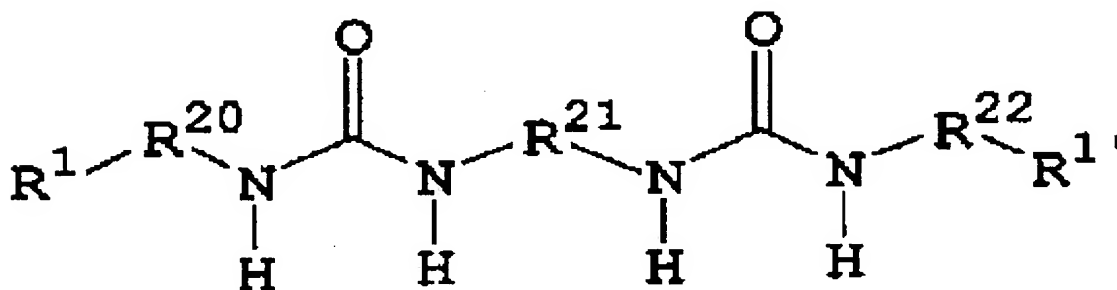
[0072] When said R1 is made into said substituent, said R1' is made into said substituent. On the other hand, when said R1 is made into said organic radical,

said R1' is made into said organic radical. Even if the class of radical of said R1 and said R1' is the same, it may be made into a mutually different class. The *****-ization 16 having explained and the same thing can be used as an organic radical containing said substituent and said halogen atom.

[0073] The *****-ization 16 having explained and the same thing can be used as said divalent organic radical which are R18 and said R19. Even if said R18 and said R19 are the thing of the same class, it may also be the thing of a mutually different class.

[0074]

[Formula 22]



[0075] They are a substituent containing the atom A which consists of at least one kind of atom chosen from a group, and an organic radical containing a halogen atom. however, the above-izing 22 -- setting -- said R1 -- N and P -- and -- an S twist -- said R1' -- N and P -- and -- an S twist -- said R20 is a divalent organic radical, it is a substituent containing the atom A which consists of at least

one kind of atom chosen from a group, and an organic radical containing a halogen atom, and said R22 is [said R21 is a univalent organic radical, and] a divalent organic radical.

[0076] When said R1 is made into said substituent, said R1' is made into said substituent. On the other hand, when said R1 is made into said organic radical, said R1' is made into said organic radical. Even if the class of radical of said R1 and said R1' is the same, it may be made into a mutually different class. The *****-ization 16 having explained and the same thing can be used as an organic radical containing said substituent and said halogen atom.

[0077] The *****-ization 16 having explained and the same thing can be used as said univalent organic radical which is R21. Even if said R21 is the thing of the same class, it may also be the thing of a mutually different class.

[0078] The *****-ization 16 having explained and the same thing can be used as said divalent organic radical which are R20 and said R22. Even if said R20 and said R22 are the thing of the same class, it may also be the thing of a mutually different class.

[0079] Subsequently, the manufacture approach of the photosensitization mold solar battery using the electrolyte constituent concerning this invention and said solar battery is explained.

[0080] The substrate with which the photosensitization mold solar battery

concerning this invention has an optical light-receiving side, and the transparence electric conduction film formed in the inner surface of said substrate, The n-type-semiconductor electrode by which it is formed in said transparence electric conduction film, and the front face is adsorbed in coloring matter, Said n-type-semiconductor electrode of said n-type-semiconductor electrode, the opposite substrate which counters, and said opposite substrate, the counterelectrode which has the electric conduction film formed in the field which counters, and the gel electrolyte which relays said n-type-semiconductor inter-electrode charge transport to said electric conduction film of said counterelectrode are provided. said gel electrolyte -- N and P -- and -- an S twist -- with the polymer of the onium salt formed from the compound containing at least one kind of element A chosen from a group, and a halogen content compound 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isopropyl imidazolium iodide, The electrolyte containing at least one kind of imidazolium salt chosen from the group which consists of 1-methyl-3-butyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isobutyl imidazolium iodide, and 1-methyl-3-s butyl imidazolium iodide is contained.

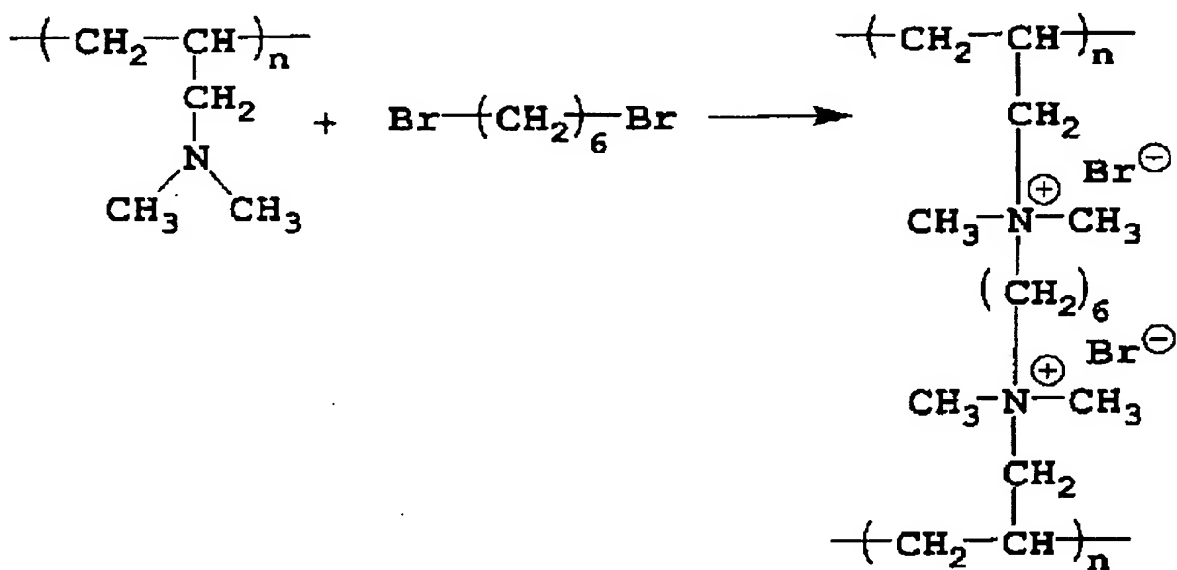
[0081] Hereafter, said gel electrolyte, said transparence electric conduction film, said n-type-semiconductor electrode, said coloring matter, said opposite substrate, and said electric conduction film are explained.

[0082] 1) The gel electrolyte of gel ***** is obtained by carrying out the polymerization of said element A content compound and said halogen content compound in the electrolyte constituent concerning this invention by the addition reaction, and making said electrolyte constituent gel.

[0083] An example of this polymerization reaction is shown in the following-izing 23 --izing 25.

[0084]

[Formula 23]

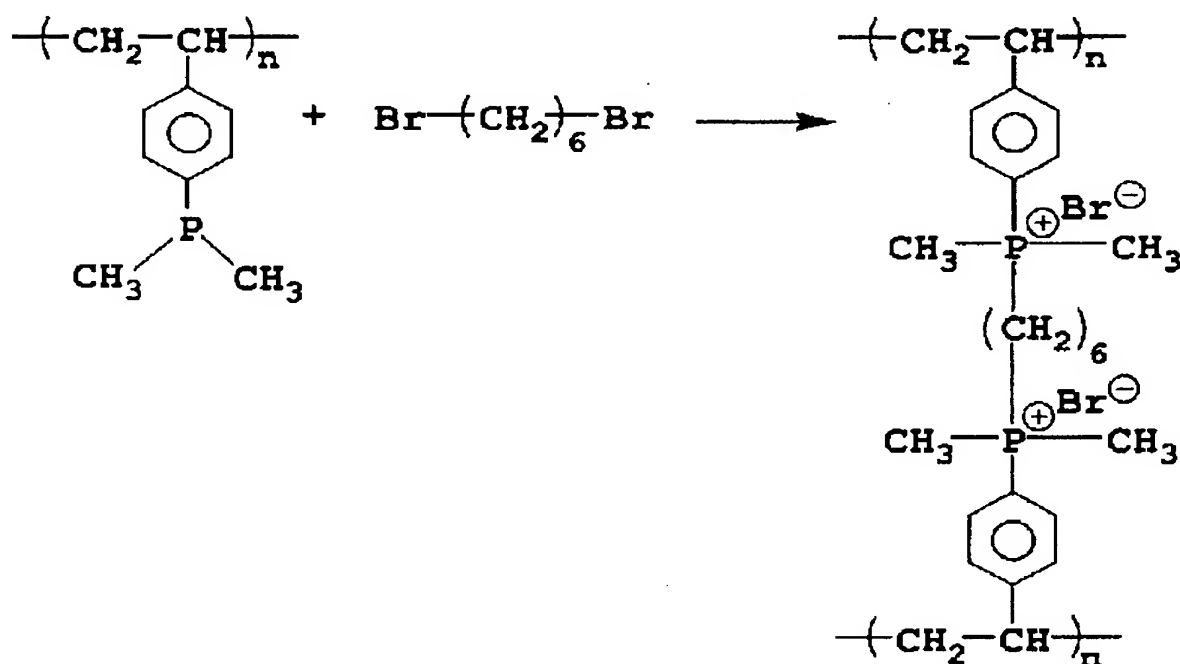


[0085] The reaction formula shown in the above-ization 23 shows the reaction which compounds the polymer which consists of a bridge formation object of the onium salt containing N by the addition reaction of the poly dimethyl allylamine which has a group containing a nitrogen atom two or more [per molecule], and

which is a compound, and 1 and 6-dibromo benzene whose bromine atomic numbers per molecule are two organic bromides. In addition, n shows the two or more natural numbers.

[0086]

[Formula 24]

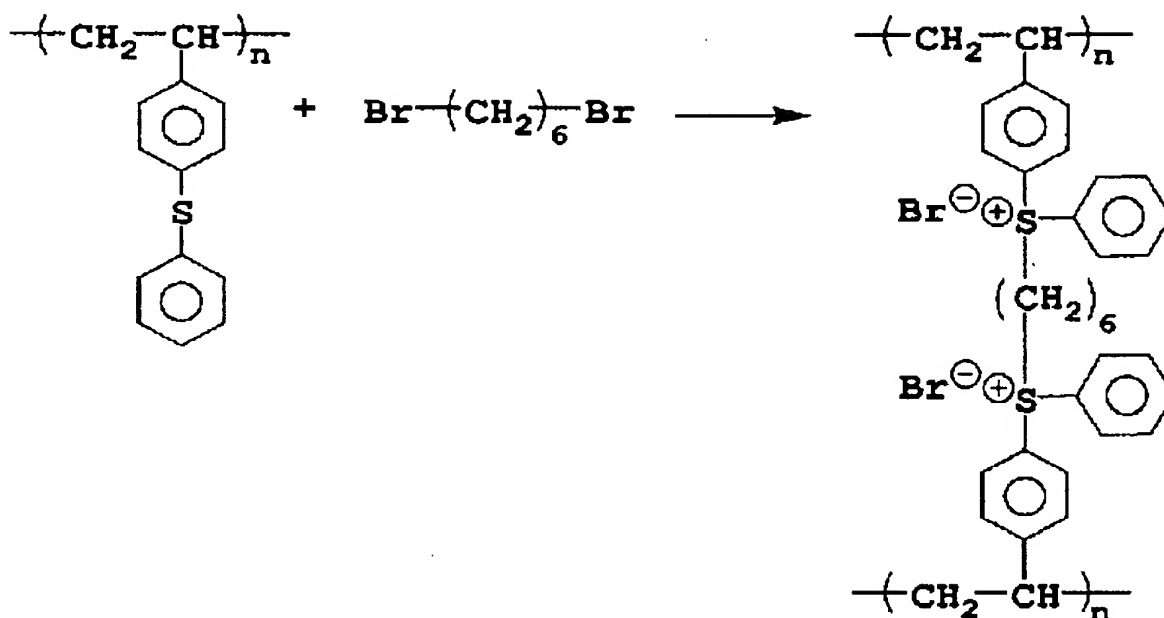


[0087] The reaction formula shown in the above-ization 24 shows the reaction which compounds the polymer which consists of a bridge formation object of the onium salt containing P by the addition reaction with 1 and 6-dibromo benzene whose Pori (phenyl dimethyl phosphine) and bromine atomic numbers per molecule which are the compound which has a group containing the Lynn atom two or more [per molecule] are two organic bromides. In addition, n shows the

two or more natural numbers.

[0088]

[Formula 25]



[0089] The reaction formula shown in the above-ization 25 shows the reaction which compounds the polymer which consists of a bridge formation object of the onium salt containing S by the addition reaction with 1 and 6-dibromo benzene whose Pori (diphenyl sulfide) and bromine atomic numbers per molecule which are the compound which has a group containing a sulfur atom two or more [per molecule] are two organic bromides. In addition, n shows the two or more natural numbers.

[0090] [whether one or more kinds of compounds chosen from the compound shown in above ** 16 --izing 22 as said element A content compound are used,

and] [whether one or more kinds of compounds chosen from the compound shown in above ** 16 --izing 22 as said halogen content compound are used, and] By using one or more kinds of compounds chosen from the compound shown in above ** 16 --izing 22 as said element A content compound and said halogen content compound, respectively Association by self-organizing which is association physical between the polymers which consist of a bridge formation object of onium salt can be produced. Consequently, the gestalt stability in the elevated temperature of a gel electrolyte can be raised more. Moreover, since gelation can be produced with a little polymer, the polymer content in a gel electrolyte can be reduced and the electrical conductivity of a gel electrolyte can be made high.

[0091] 2) The transparence electric conduction film aforementioned transparence electric conduction film has little absorption of a light field, and it is desirable to have conductivity. The zinc-oxide film with which the tin-oxide film with which the fluorine or the indium was doped, the fluorine, or the indium was doped by this transparence electric conduction film is desirable. moreover, the viewpoint which is made to carry out conductive improvement and prevents lifting of resistance to said transparence electric conduction film -- using together -- low -- it is desirable to wire a metal matrix [****].

[0092] 3) As for a n-type-semiconductor electrode n-type-semiconductor

electrode, it is desirable for absorption of a light field to consist of few transparent semi-conductors. As this semi-conductor, a metal oxide semiconductor is desirable. Specifically, the oxide of transition metals, such as titanium, a zirconium, a hafnium, strontium, zinc, an indium, an yttrium, a lanthanum, vanadium, niobium, a tantalum, chromium, molybdenum, or a tungsten, SrTiO_3 , CaTiO_3 , BaTiO_3 and MgTiO_3 , perovskites like SrNb_2O_6 , these multiple oxides or oxide mixture, GaN, etc. can be mentioned.

[0093] As coloring matter by which the front face of said n-type-semiconductor electrode is adsorbed, the transition metal complex of a ruthenium-tris mold, the transition metal complex of a ruthenium-screw mold, the transition metal complex of an osmium-tris mold, the transition metal complex of an osmium-screw mold, a ruthenium-cis--JIAKUA-bipyridyl complex, a phthalocyanine, a porphyrin, etc. can be mentioned, for example.

[0094] 4) The opposite substrate of opposite ***** has little absorption of a light field, and it is desirable to have conductivity. To this substrate, the tin-oxide film, the zinc-oxide film, etc. are desirable.

[0095] 5) The electric conduction film of electric conduction **** can be formed from platinum, gold, and a metal like silver.

[0096] This solar battery is manufactured by the approach explained below.

[0097] First, it is formed in the substrate which has an optical light-receiving side,

the transperence electric conduction film formed in the inner surface of said substrate, and said transperence electric conduction film, and a cell unit equipped with the n-type-semiconductor electrode currently adsorbed in coloring matter, said n-type-semiconductor electrode of said n-type-semiconductor electrode, the opposite substrate which counters, and said opposite substrate, and the counterelectrode which has the electric conduction film formed in the field which counters is assembled on a front face.

[0098] Subsequently, the electrolyte constituent concerning this invention which is a gel electrolyte precursor constituent is poured into the gap which exists between said substrates and said opposite substrates. After pulling, continuing and sealing a cell unit, the photosensitization mold solar battery concerning this invention is obtained by making said gel electrolyte precursor constituent gel.

[0099] It is desirable to heat a cell unit in the case of gelation. As for the temperature of heat-treatment, it is desirable to carry out within the limits of 50-200 degrees C. This is based on the following reasons. If heat treatment temperature is made into less than 50 degrees C, it may become difficult for the polymerization degree of an onium salt bridge formation object to fall, and to make it gel. On the other hand, if heat treatment temperature exceeds 200 degrees C, disassembly of coloring matter will become easy to take place. The more desirable range is 70-150 degrees C.

[0100] The electrolyte constituent concerning this invention explained above 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-isopropyl imidazolium iodide, 1-methyl-3-butyl imidazolium iodide, The electrolyte containing at least one kind of imidazolium salt chosen from the group which consists of 1-methyl-3-isobutyl imidazolium iodide and 1-methyl-3-s butyl imidazolium iodide, The compound containing at least one kind of element A chosen from the group which serves as a halogen content compound dissolved in said electrolyte from N, P, and S which can form said halogen content compound and onium salt while dissolving in said electrolyte is provided. Such an electrolyte constituent can generate and gel a polymer under existence of iodine (I₂).

[0101] The approach of carrying out the polymerization of the monomer by the chain reaction like [radical-] ion under existence of a small amount of catalyst as the synthetic approach of the polymer used as a gelling agent is learned. However, under existence of the electrolyte containing a reversible redox couple, especially the electrolyte containing iodine, in order that a radical generating agent and an anionic initiator may not demonstrate validity, a chain reaction-polymerization is not produced. As such a monomer, acrylic resin and an epoxy resin are mentioned, for example. Moreover, there is an approach by which a polymerization is made, removing water, alcohol, etc. which are the small molecule by-product which is represented by the ester exchange reaction

as other synthetic approaches. Polyester, a polyamide, etc. are compounded by this approach. However, the by-product generated in the case of a polymerization reaction has an adverse effect on an electrolyte and a coloring matter molecule.

[0102] Since the polymer which serves as a gelling agent by the addition reaction of said element A content compound and a halogen content compound is compoundable according to the electrolyte constituent concerning this invention, a polymer can be formed under existence of iodine and an ionicity medium, and it can change into the gel state. Therefore, since a by-product cannot generate in the case of gelation but an electrolyte constituent can moreover be made to gel with a little (several %) polymer, the conductivity of a gel electrolyte can be improved.

[0103] Furthermore, since the electrolyte constituent concerning this invention contains the new electrolyte, it can control that the presentation of a gel electrolyte deteriorates.

[0104] While pouring the electrolyte constituent concerning this invention into the gap which exists between a n-type-semiconductor electrode and the electric conduction film, after making a n-type-semiconductor electrode permeate, a photosensitization mold solar battery equipped with the gel electrolyte obtained by making it gel can do so the effectiveness of explaining to the following (1) - (8).

[0105] (1) Compared with a photosensitization mold solar battery equipped with a liquefied electrolyte, it can shield easily.

[0106] (2) Although a n-type-semiconductor electrode has irregularity on a front face, since the junction interface of this n-type-semiconductor electrode and a gel electrolyte can control exfoliating in a heat cycle, a gel electrolyte can be operated as a buffer coat in a heat cycle.

[0107] (3) Since an electrolyte constituent can be made to gel under existence of iodine, it is possible to use I_3^-/I^- as a reversible redox couple.

[0108] (4) Since a gel electrolyte exists in the pore of a n-type-semiconductor electrode, the touch area of a n-type-semiconductor electrode and an electrolyte can be made high. Consequently, the electric resistance of a solar battery can be made low.

[0109] (5) Since the polymer used as a gelling agent is compoundable with an addition reaction, it is avoidable that a by-product arises at the time of composition. Moreover, gelation can be produced with a little polymer. Consequently, the electrical conductivity of a gel electrolyte can be made high.

[0110] (6) The solar battery concerning this invention can maintain the presentation of a gel electrolyte at stability, also when it uses a solar battery for a long period of time, having continued or the temperature of a solar battery rises by the exposure of sunlight, since a new electrolyte is contained.

[0111] (7) The energy conversion efficiency of a solar battery can be improved with the above (4) - the above (6).

[0112] (8) The polymerization of the compound containing said element A and said halogen content compound is carried out by the addition reaction, and they are combined chemically. For this reason, when the temperature of a solar battery rises at about 50-70 degrees C by the exposure of sunlight, it can avoid that phase transition arises in a gel electrolyte. Consequently, while being able to prevent the liquid spill at the time of a temperature rise, an energy conversion efficiency high also at the time of a temperature rise is maintainable.

[0113] (9) The solar battery concerning this invention serves as a substrate which penetrates the light colored with coloring matter. Moreover, a photovoltaic cell is also incorporable into the liquid crystal or EL display upper part of a Personal Digital Assistant from the description of light transmission nature.

[0114] [whether one or more kinds of compounds chosen from the compound shown in above ** 16 --izing 22 as said element A content compound in the electrolyte constituent used for the solar battery concerning this invention are used, and] [whether one or more kinds of compounds chosen from the compound shown in above ** 16 --izing 22 as said halogen content compound are used, and] By using one or more kinds of compounds chosen from the compound shown in above ** 16 --izing 22 as said element A content compound

and said halogen content compound, respectively. Since an electrolyte constituent is gelable with the physical interaction between the polymers formed in the addition reaction of an element A content compound and a halogen content compound of said addition reaction, the amount of polymers in an electrolyte can be reduced. Consequently, since the electrical conductivity of a gel electrolyte can be improved, the energy conversion efficiency of a solar battery can be made high. Moreover, since the polymerization of said element A content compound and the halogen content compound is carried out through chemical association, when the temperature of a solar battery rises and carries out, it can avoid that phase transition arises in a gel electrolyte. Consequently, the liquid spill at the time of a temperature rise is prevented, and the solar battery with which the energy conversion efficiency is high also at the time of a temperature rise can be realized.

[0115] Moreover, another electrolyte constituent concerning this invention possesses the compound which has at least one kind of nitrogen content radical chosen from the group which serves as an electrolyte containing a reversible redox couple, and a halogen content compound dissolved in said electrolyte from the 1st class amino group which can form said halogen content compound and onium salt while dissolving in said electrolyte, the 2nd class amino group, and the 3rd class amino group.

[0116] In the photosensitization mold solar battery using such an electrolyte constituent, since the gelling agent in a gel electrolyte, i.e., the polymer of the onium salt formed from the compound which has said nitrogen content radical, and a halogen content compound, can suppress absorbing sunlight, the transparency of a gel electrolyte can be made high. Therefore, since it can control that the polymer of said onium salt deteriorates by sunlight while being able to make high the rate of the sunlight which contributes to the photo electric translation of the sunlight irradiated by the solar battery, the energy conversion efficiency of a solar battery can be made high.

[0117]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained to a detail with reference to a drawing.

[0118] (Example 1) After the first [an average of] particle size added the nitric acid to the high grade titanium oxide (anatase) powder which is 30nm, it kneaded with pure water and the paste further stabilized with the surfactant was produced. The n-type-semiconductor electrode with a thickness of 2 micrometers it is thin from a titanium oxide (anatase) particle was formed by printing this paste with screen printing on the precise part formed on the glass substrate, and heat-treating at the temperature of 450 degrees C. The n-type-semiconductor electrode 4 which consists of a titanium oxide particle 3

which consists this screen-stencil and heat treatment of an anatase phase with a thickness of 8 micrometers on a multiple-times repeat and the oxidization tin electric conduction film 2 (transparence electric conduction film 2) which carried out the fluorine dope eventually was formed. The roughness factor of this n-type-semiconductor electrode 4 was 1500. The roughness factor was calculated from the nitrogen amount of adsorption to the projected area of a substrate.

[0119] Subsequently, after being immersed in the $3 \times 10^{-4} \text{M}$ desiccation ethanol solution (temperature of about 80 degrees C) of cis--bis(SHIOSHIANATO)-N and N-bis(2, 2'-dipyridyl -4, 4'-dicarboxylic acid)-ruthenium (II) dihydrate for 4 hours, n-type-semiconductor electrode 4 front face was made to support the ruthenium complex which is coloring matter by pulling up in an argon air current.

[0120] It installed on the substrate 1 which produced the above-mentioned n-type-semiconductor electrode 4 using the spacer whose diameter is 15 micrometers about the glass substrate 7 in which the fluorine dope tin oxide electrode 6 (electric conduction film 6) which attached platinum as a counterelectrode 5 was formed, and it left the electrolytic-solution inlet, the perimeter was hardened by epoxy system resin 8, and it fixed.

[0121] The cross section of the obtained optoelectric-transducer unit is shown in (a) of drawing 1 .

[0122] Iodine tetrapropylammonium 0.5M, iodine potassium 0.02M, and iodine 0.09M were dissolved in 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide, and the electrolyte was prepared. Pori (4-vinylpyridine) 0.3g which is a compound containing N was dissolved in 10g of this electrolyte. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of 1 and 6-dibromo hexanes which are an organic bromide in the solution.

[0123] While injecting the electrolyte constituent 10 into opening of an optoelectric-transducer unit from an inlet 9 and making the electrolyte constituent 10 permeate the n-type-semiconductor electrode 4 as shown in (b) of drawing 1 , and (c), it poured in between the n-type-semiconductor electrode 4 and the tin oxide electrode 6 (electric conduction film 6).

[0124] It pulled and continued, and as shown in (d) of drawing 1 , after obturating opening of an optoelectric-transducer unit with an epoxy resin 11, the optoelectric transducer, i.e., a coloring matter sensitization mold solar battery, was manufactured by heating with a hot plate for 30 minutes at 60 degrees C. The cross section of the obtained solar battery is shown in drawing 2 .

[0125] That is, the transparence electric conduction film 2 is formed on the glass substrate 1. The transparent n-type-semiconductor electrode 4 is formed on said transparence electric conduction film 2. Since this semiconductor electrode 4 is the aggregate of a particle 3, its surface area is very large. Moreover, coloring

matter is carrying out monolayer absorption to the front face of said semiconductor electrode 4. The front face of the transparency semiconductor electrode 4 can be considered as the fractal configuration which had self-similarity like resin-like structure. A counterelectrode 5 consists of said semiconductor electrode 4 and electric conduction film 6 formed in the front face which counters among the front faces of a glass substrate 7 and said glass substrate 7. The gel electrolyte 10 intervenes between said semiconductor electrodes 4 and said electric conduction film 6 while being held at the pore in said semiconductor electrode 4. In such a photosensitization mold solar battery, after the coloring matter by which the light 12 which carried out incidence from said glass substrate 1 side is adsorbed on the front face of the n-type-semiconductor electrode 4 absorbs, while said coloring matter passes an electron to the n-type-semiconductor electrode 4, when said coloring matter passes a hole to the gel electrolyte 10, photo electric translation is performed.

[0126] (Example 2) Iodine 0.03M were dissolved in 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide, and the electrolyte was prepared. Pori (4-vinylpyridine) 0.3g which is a compound containing N was dissolved in 10g of this electrolyte. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of 1 and 6-dibromo hexanes which are an organic bromide in the solution.

[0127] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0128] (Example 3) Iodine 0.03M were dissolved in 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide, and the electrolyte was prepared. 4 and 4-bipyridyl 0.3g which is a compound containing N was dissolved in 10g of this electrolyte. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of 1, 2, 4, and 5-tetrakis (bromomethyl) benzene which is an organic bromide in the solution.

[0129] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

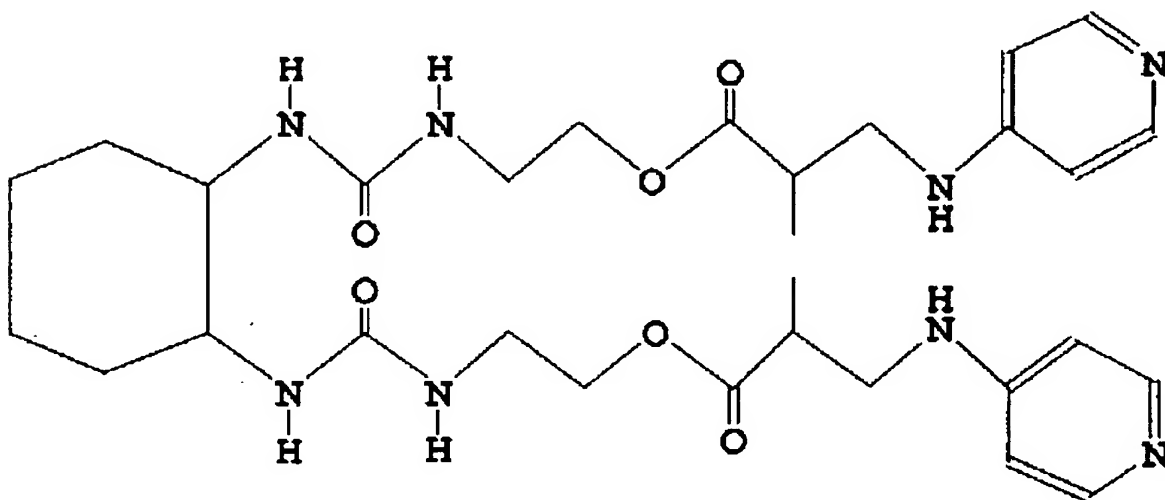
[0130] (Example 4) 2-isocyanato ethyl methacrylate 310.3g (two mols) and diamino cyclohexane 114g (one mol) were mixed, and it was made to dissolve in the dichloromethane of 1L. 3g and a catalyst were added for polymerization inhibitor, stirring this solution. When vacuum concentration of this was carried out by the evaporator, 300g (molecular weight 422) of 1 and 2-bis(methacryloiloxy-ethyl ureido) cyclohexanes was obtained. 211g (0.5 mols) and 4-aminopyridine 94g (one mol) were mixed for the obtained matter in solvent toluene 1L. Then, it flowed back for 1 hour, and when vacuum concentration was

carried out by the evaporator, the specified substance A was obtained at 70% of yield. The chemical formula of the specified substance A is shown in following-ized 26 formulas.

[0131] When 0.1g of nitrogen content organic substance expressed to ** 26, 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide (electrical conductivity matter) 10g, and 0.1g of iodines and 1, 2, 4, and 5-tetrakis bromomethyl benzene (halogen content compound) 0.1g were mixed and the solution was prepared, the solution was gelled and obtained the gel electrolyte constituent. Then, this gel electrolyte constituent was heated for 10 minutes at 60 degrees. Moreover, this gel electrolyte constituent checked that a gelation condition had not collapsed even if heated by 80 degrees.

[0132]

[Formula 26]



[0133] (Example 5) It is expressed with the *****-ization 16 by 10g of the same electrolytes as the example 1 explained, and R1 dissolved 0.3g for the compound whose R4 R3 is an octadecyl radical in methylene oxide for R2 in them by s-butyl by the pyridyl radical. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of 1, 2, 4, and 5-tetrakis (bromomethyl) benzene in the solution.

[0134] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0135] (Example 6) it expresses with the *****-ization 17 to 10g of the same electrolytes as the example 1 explained -- having -- R1 -- a pyridyl radical -- R1' -- R6 dissolved [5 / R/ at oxide] 0.3g for the compound whose R9 R8 is oxide in s-butyl for R7 by s-butyl by the pyridyl radical in dodecylene. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of dibromo hexanes in the solution.

[0136] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0137] (Example 7) It is expressed with the *****-ization 18 by 10g of the same electrolytes as the example 1 explained, and R1 dissolved [10 / R/ 11 / R] 0.3g

for the compound which is carbonyl by the octyl radical by the pyridyl radical. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of 1, 2, 4, and 5-tetrakis (bromomethyl) benzene in the solution.

[0138] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0139] (Example 8) It is expressed with the *****-ization 19 by 10g of the same electrolytes as the example 1 explained, and R1 dissolved 0.3g for the compound whose R13 R12 is undecylene in a pyridyl radical for R1' in them by undecylene by the pyridyl radical. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of diiodo hexanes in the solution.

[0140] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0141] (Example 9) it expresses with the *****-ization 20 to 10g of the same electrolytes as the example 1 explained -- having -- R1 -- R14 dissolved [' / R1/ carbonyl] 0.3g for the compound whose R17 R16 is decylene in decylene for R15 by carbonyl by the pyridyl radical at the pyridyl radical. Then, the electrolyte

constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of dibromo hexanes in the solution.

[0142] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0143] (Example 10) It is expressed with the *****-ization 21 by 10g of the same electrolytes as the example 1 explained, and R1 dissolved 0.3g for the compound whose R19 R18 is decylene in decylene for R1' in them by the pyridyl radical by the pyridyl radical. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of dibromo hexanes in the solution.

[0144] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0145] (Example 11) It is expressed with the *****-ization 22 by 10g of the same electrolytes as the example 1 explained, and R1' dissolved [1 / R] 0.3g for the compound whose R22 R21 is carbonyl in carbonyl for R20 in them by nonylene by the pyridyl radical at the pyridyl radical. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of dibromo hexanes in the solution.

[0146] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0147] (Example 12) 0.3g was dissolved for the 4 and 4'-bipyridyl in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, it was expressed with the *****-ization 16 by the solution, and R1 obtained [R2] with the bromine the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor by methylene oxide at s-butyl by dissolving 0.3g of halogen content compounds whose R4 R3 is an octadecyl radical.

[0148] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0149] (Example 13) 0.3g of bipyridyls was dissolved in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, the electrolyte constituent whose R1' it is expressed with the *****-ization 17 by this solution, and R1 is a gel electrolyte precursor in a bromine when R6 dissolves [5 / R] 0.3g for the halogen content compound whose R9 R8 is [in s-butyl] oxide in dodecylene at s-butyl for R7 by oxide with a bromine was obtained.

[0150] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned

above.

[0151] (Example 14) 0.3g was dissolved for the TAPI lysine in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, it was expressed with the *****-ization 18 by the solution, and with iodine, R1 obtained the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor, when R10 dissolved 0.3g for the halogen content compound whose R11 is carbonyl by the octyl radical.

[0152] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0153] (Example 15) 0.3g was dissolved for the bipyridyl in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, it was expressed with the *****-ization 19 by the solution, and R12 obtained [R1 / R1'] with the bromine the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor in undecylene by dissolving 0.3g for the halogen content compound whose R13 is undecylene with the bromine.

[0154] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0155] (Example 16) 0.3g was dissolved for the bipyridyl in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, it was expressed with the

*****-ization 20 by the solution, and R14 obtained [R1 / R1' / R15] with the bromine the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor by carbonyl at the bromine by dissolving 0.3g for the halogen content compound whose R17 R16 is decylene in decylene by carbonyl.

[0156] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0157] (Example 17) 0.3g was dissolved for the TAPI lysine in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, it was expressed with the *****-ization 21 by the solution, and R18 obtained [R1 / R1'] with the bromine the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor in decylene by dissolving 0.3g for the halogen content compound whose R19 is decylene with the bromine.

[0158] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0159] (Example 18) 0.3g was dissolved for the bipyridyl in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, it was expressed with the *****-ization 22 by the solution, and R1' obtained [R1 / R20 / R21] with chlorine the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor by

dissolving 0.3g for the halogen content compound whose R22 is carbonyl in nonylene by carbonyl at chlorine.

[0160] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0161] (Example 19) 0.5g was dissolved for the polyvinyl phenyl diphenylphosphine which is a compound containing P in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.5g for 1 and 6-dibromo hexane which is an organic halogenide in this solution.

[0162] The coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above except making heat treatment temperature for gelation into 100 degrees C, using such an electrolyte constituent.

[0163] (Example 20) 0.3g was dissolved for the 1 and 5-bis(diphenyl) phosphino pentane which is a compound containing P in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g for the epichlorohydrin oligomer which is an organic halogenide in this solution.

[0164] The coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above except making heat treatment temperature

for gelation into 100 degrees C, using such an electrolyte constituent.

[0165] (Example 21) 0.1g was dissolved for the polyvinyl phenyl phenylthio ether which is a compound containing S in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g for the epibromohydrin oligomer which is an organic halogenide in this solution.

[0166] The coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above except making heat treatment temperature for gelation into 100 degrees C, using such an electrolyte constituent.

[0167] (Example 22) 1g was dissolved for the diethyl sulfide which is a compound containing S in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g for the epibromohydrin oligomer which is an organic halogenide in this solution.

[0168] The coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above except making heat treatment temperature for gelation into 100 degrees C, using such an electrolyte constituent.

[0169] (Example 23) 0.3g of mixture of the polyvinyl pyridine which is a compound containing N, and the polyvinyl phenyl diphenylphosphine which is a compound containing P was dissolved in 10g of the same electrolytes as the

example 1 explained. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g for the Jo-ized propane which is an organic halogenide in this solution.

[0170] The coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above except making heat treatment temperature for gelation into 100 degrees C, using such an electrolyte constituent.

[0171] (Example 24) 0.3g was dissolved for the polyvinyl imidazole which is a compound containing N in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g for the epichlorohydrin oligomer which is an organic salt ghost in this solution.

[0172] The coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above except making heat treatment temperature for gelation into 100 degrees C, using such an electrolyte constituent.

[0173] (Example 25) 0.3g was dissolved for the poly allyl compound dimethylamine in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.5g for 1 and 6-dibromo hexane in this solution.

[0174] The coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above except making heat treatment temperature

for gelation into 100 degrees C, using such an electrolyte constituent.

[0175] (Example 26) 0.2g was dissolved for the polybenzimidazole which is a compound containing N in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of mixture of the dichloro hexane which is an organic salt ghost, and the dibromo hexane which is an organic bromide in this solution.

[0176] The coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above except making heat treatment temperature for gelation into 100 degrees C, using such an electrolyte constituent.

[0177] (Example 27) 0.2g was dissolved for poly dimethylaminoethyl methacrylate in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.4g for 1 and 6-dibromo hexane in this solution.

[0178] The coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above except making heat treatment temperature for gelation into 100 degrees C, using such an electrolyte constituent.

[0179] (Example 28) 0.2g was dissolved for poly diaryl monomethylamine in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.4g

for 1 and 6-dibromo hexane in this solution.

[0180] The coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above except making heat treatment temperature for gelation into 100 degrees C, using such an electrolyte constituent.

[0181] (Example 29) 0.2g was dissolved for the poly allylamine in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g for 1 and 6-dibromo hexane in this solution.

[0182] The coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above except making heat treatment temperature for gelation into 100 degrees C, using such an electrolyte constituent.

[0183] (Example 30) 0.2g was dissolved for the tris-2 aminoethyl amine in 10g of the same electrolytes as the example 1 explained. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g for 1 and 6-dibromo hexane in this solution.

[0184] The coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above except making heat treatment temperature for gelation into 100 degrees C, using such an electrolyte constituent.

[0185] (Example 31) Iodine 0.09M were dissolved in the partially aromatic solvent which consists of 99.5% of the weight of 1-methyl-3-propyl imidazolium

iodide, and 0.5% of the weight of water. After dissolving Pori (4-vinylpyridine) 0.2g in 10g of obtained solutions, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.2g of 1 and 6-dibromohexanes.

[0186] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0187] (Example 32) Propylene carbonate was added to 1-methyl-3-propylimidazolium iodide, and iodine tetrapropylammonium 0.5M and iodine 0.09M were dissolved in the obtained solvent. After dissolving Pori (4-vinylpyridine) 0.3g in 10g of obtained solutions, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of 1 and 6-dibromohexanes. The content of the propylene carbonate in this electrolyte constituent was 20 % of the weight.

[0188] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0189] (Example 33) Iodine potassium 0.5M and iodine 0.09M were dissolved in 1-methyl-3-isopropylimidazolium iodide, and the electrolyte was prepared. Pori (4-vinylpyridine) 0.3g which is a compound containing N was dissolved in 10g of

this electrolyte. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of 1 and 6-dibromo hexanes which are an organic bromide in the solution.

[0190] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0191] (Example 34) Iodine 0.09M were dissolved in the solvent which consists of 1-methyl-3-propyl imidazolium iodide and 1-methyl-3-butyl imidazolium iodide, and the electrolyte was prepared. Pori (4-vinylpyridine) 0.3g which is a compound containing N was dissolved in 10g of this electrolyte. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 0.3g of 1 and 6-dibromo hexanes which are an organic bromide in the solution.

[0192] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0193] (Example 1 of a comparison) The electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving polyacrylonitrile 0.2g which is the compound which causes self-organizing in 10g of the same electrolytes as the example 1 having explained.

[0194] While injecting an electrolyte constituent into opening of the same optoelectric-transducer unit as the example 1 mentioned above explained from an inlet and making an electrolyte constituent permeate a n-type-semiconductor electrode, it poured in between the n-type-semiconductor electrode and the tin oxide electrode (electric conduction film).

[0195] After having pulled, continuing and obturating opening of an optoelectric-transducer unit with an epoxy resin, the optoelectric transducer, i.e., a coloring matter sensitization mold solar battery, was manufactured by heating with a hot plate for 200 minutes at 50 degrees C.

[0196] (Example 2 of a comparison) Iodine lithium 0.5M and iodine 0.05M were dissolved in the acetonitrile, and the electrolyte was prepared. Since Pori (4-vinylpyridine) did not dissolve in an acetonitrile when 10% of the weight (10g) of Pori (4-vinylpyridine) (molecular weight is 10000) was added to 90 % of the weight (90g) of this electrolyte, an electrolyte constituent was not able to be obtained.

[0197] (Example 3 of a comparison) Iodine lithium 0.5M and iodine 0.05M were dissolved in propylene carbonate, and the electrolyte was prepared. 10% of the weight (10g) of Pori (4-vinylpyridine) (molecular weight is 2000) was dissolved in 90 % of the weight of this electrolyte. Then, the electrolyte constituent which is a gel electrolyte precursor was obtained by dissolving 10g of 1 and 6-dibromo

hexanes which are an organic bromide in the solution.

[0198] Except using such an electrolyte constituent, the coloring matter sensitization mold solar battery was manufactured like the example 1 mentioned above.

[0199] The solar battery of the acquired examples 1-34 and the examples 1 and 3 of a comparison was disassembled, and the electrolyte was gelled when the electrolytic condition was checked.

[0200] Moreover, about the solar battery of examples 1-34 and the examples 1 and 3 of a comparison, the energy conversion efficiency at the time of irradiating false sunlight by the reinforcement of 100 mW/cm² is searched for, and the result is shown in the following tables 1 and 2. Subsequently, after storing the solar battery of examples 1-34 and the examples 1 and 3 of a comparison for one month at 100 degrees C, The energy conversion efficiency at the time of irradiating false sunlight by the reinforcement of 100 mW/cm² is searched for. As compared with the energy conversion efficiency before storing this, a decreasing rate sets less than 10% of thing to A, that whose decreasing rate is 10 - 50% is set to B, that to which a decreasing rate exceeds 50% is set to C, and the result is shown in the following tables 1 and 2.

[0201]

[A table 1]

	元素A の種類	ハロゲン の種類	エネルギー 変換効率 (%)	エネルギー 変換効率 低下率
実施例1	N	Br	6	A
実施例2	N	Br	6	A
実施例3	N	Br	7	A
実施例5	N／化16	Br	6	A
実施例6	N／化17	Br	6	A
実施例7	N／化18	Br	7	A
実施例8	N／化19	I	6	A
実施例9	N／化20	Br	6	A
実施例10	N／化21	Br	7	A
実施例11	N／化22	Br	6	A
実施例12	N	Br／化16	7	A
実施例13	N	Br／化17	6	A
実施例14	N	I／化18	6	A
実施例15	N	Br／化19	7	A
実施例16	N	Br／化20	7	A
実施例17	N	Br／化21	7	A
実施例18	N	Cl／化22	5	A
実施例19	P	Br	8	B
実施例20	P	Cl	8	B
実施例21	S	Br	7	B
実施例22	S	Br	8	B
実施例23	N, P	I	7	B
実施例24	N	Cl	7	A
実施例25	N	Br	9	A
実施例26	N	Br, Cl	7	A
実施例27	N	Br	9	A
実施例28	N	Br	8	A
実施例29	N	Br	6	A
実施例30	N	Br	7	A

[0202]

[A table 2]

	元素A の種類	ハロゲン の種類	エネルギー 変換効率 (%)	エネルギー 変換効率 低下率
実施例31	N	Br	10	A
実施例32	N	Br	5	A
実施例33	N	Br	6	A
実施例34	N	Br	6	A
比較例1	—	—	4	C
比較例3	—	—	4	C

[0203] Compared with the solar battery of the examples 1 and 3 of a comparison, the solar battery of examples 1-34 has a high energy conversion efficiency, and the decreasing rate of the energy conversion efficiency by the temperature rise is understood that it is small so that clearly from tables 1 and 2.

[0204] In addition, in the example mentioned above, although the example to which incidence of the sunlight is carried out from a n-type-semiconductor electrode side was explained, it is applicable also like the solar battery of a configuration of carrying out incidence of the sunlight from a counterelectrode side.

[0205]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, also when the trouble which all solid-state photosensitization mold solar batteries have in a wet photosensitization mold solar-battery list is canceled, the energy conversion efficiency of a solar battery improves and a solar battery is further used under

hot environments, according to this invention, the manufacture approach of the electrolyte constituent with which a high energy conversion efficiency is acquired, a photosensitization mold solar battery, and a photosensitization mold solar battery can be offered.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The mimetic diagram showing the production process of the coloring matter sensitization mold solar battery of an example 1.

[Drawing 2] The sectional view showing the coloring matter sensitization mold solar battery of an example 1.

[Description of Notations]

1 -- Glass substrate

2 -- Transparence electric conduction film,

4 -- Semiconductor electrode,

5 -- Counterelectrode,

6 -- Electric conduction film,

7 -- Glass substrate

10 -- Gel electrolyte,

12 -- Incident light.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-160427

(P2001-160427A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ノ テーコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2000-288872(P2000-288872)

(22) 出願日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(31) 優先権主張番号 特願平11-269762

(32) 優先日 平成11年9月24日 (1999.9.24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 御子柴 智

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 角野 裕康

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質組成物、光増感型太陽電池及び光増感型太陽電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 太陽電池のエネルギー変換効率を向上することができ、さらに太陽電池を高温環境下で使用した際にも高いエネルギー変換効率を得ることが可能な電解質組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-s-ブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、ハロゲン含有化合物と、前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物とを具備することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、

前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、
前記電解質に溶解され、かつ前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物とを具備することを特徴とする電解質組成物。

【請求項2】 前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物は、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基及びフォスフィン基（-PH₂）よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の基を有することを特徴とする請求項1記載の電解質組成物。

【請求項3】 前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物は、トリス-2アミノエチルアミン、ポリジアルキルメチルアミン、ポリアリルジメチルアミン、ポリジメチルアリルアミン、ポリアリルアミン、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリビニルフェニルジフェニルホスフィン、1, 2-フェニレンビスホスフィン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1, 5-ビス（ジフェニルホスフィノ）ペンタン、ビス（メチルチオ）メタン、1, 1-ビス（メチルチオ）-2-ニトロエチレン、（ジ）

エチルスルフィド、ポリビニルフェニルフェニルチオエーテル及びエチル（ビスエチルチオ）アセテートよりなる群から選択される1種以上の化合物であることを特徴とする請求項1記載の電解質組成物。

【請求項4】 さらに有機溶媒が含有されていることを特徴とする請求項1記載の電解質組成物。

【請求項5】 前記有機溶媒の含有量が65重量%以下であることを特徴とする請求項4記載の電解質組成物。

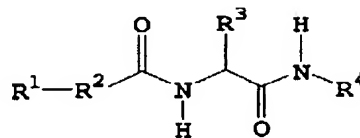
【請求項6】 さらに水が含有されていることを特徴とする請求項1記載の電解質組成物。

【請求項7】 水の含有量は、前記イミダゾリウム塩との合計量を100重量%とした際に10重量%以下であることを特徴とする請求項6記載の電解質組成物。

【請求項8】 水の含有量は、前記イミダゾリウム塩との合計量を100重量%とした際に0.01重量%以上、10重量%以下であることを特徴とする請求項6記載の電解質組成物。

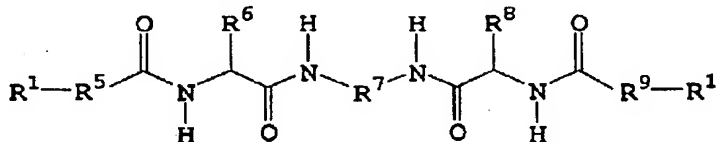
【請求項9】 前記ハロゲン含有化合物は、下記化1～化7に示す化合物より選ばれる少なくとも1種類から構成されることを特徴とする請求項1記載の電解質組成物。

【化1】



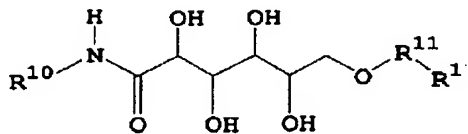
但し、前記化1において、前記R¹は、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R²は2価の有機基で、前記R³は1価の有機基で、前記R⁴は1価の有機基である。

【化2】



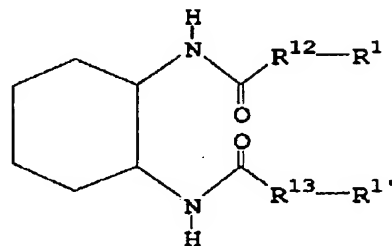
但し、前記化2において、前記R¹はハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}はハロゲン原子を含む有機基で、前記R⁵は2価の有機基で、前記R⁶は1価の有機基で、前記R⁷は2価の有機基で、前記R⁸は1価の有機基で、前記R⁹は2価の有機基である。

【化3】



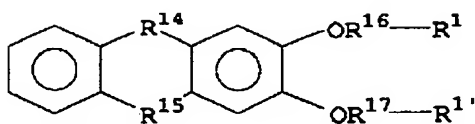
但し、前記化3において、前記R¹はハロゲン原子を含む有機基で、前記R¹⁰は1価の有機基で、前記R¹¹は2価の有機基である。

【化4】



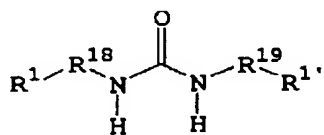
但し、前記化4において、前記R¹はハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}はハロゲン原子を含む有機基で、前記R¹²は2価の有機基で、前記R¹³は2価の有機基である。

【化5】



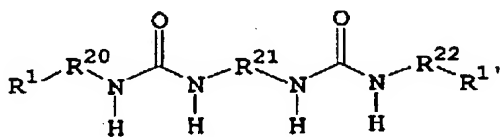
但し、前記化5において、前記R¹はハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}はハロゲン原子を含む有機基で、前記R¹⁴は—(C=O)—または—CH—で、前記R¹⁵は—(C=O)—または—CH—で、前記R¹⁶は2価の有機基で、前記R¹⁷は2価の有機基である。

【化6】



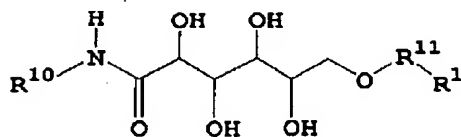
但し、前記化6において、前記R¹はハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}はハロゲン原子を含む有機基で、前記R¹⁸は2価の有機基で、前記R¹⁹は2価の有機基である。

【化7】



但し、前記化9において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R⁵は2価の有機基で、前記R⁶は1価の有機基で、前記R⁷は2価の有機基で、前記R⁸は1価の有機基で、前記R⁹は2価の有機基である。

【化10】



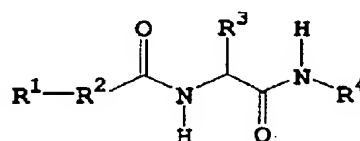
但し、前記化10において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R¹⁰は1価の有機基で、前記R¹¹は2価の有機基である。

【化11】

但し、前記化7において、前記R¹はハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}はハロゲン原子を含む有機基で、前記R²⁰は2価の有機基で、前記R²¹は1価の有機基で、前記R²²は2価の有機基である。

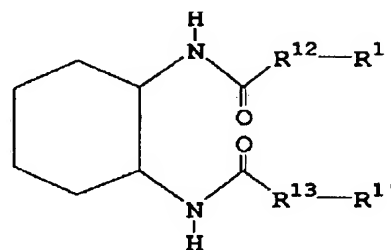
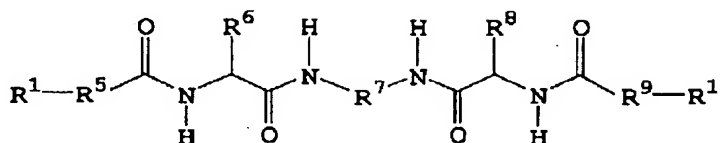
【請求項10】 前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する化合物は、下記化8～化14に示される化合物より選ばれる少なくとも1種類から構成されることを特徴とする請求項1記載の電解質組成物。

【化8】



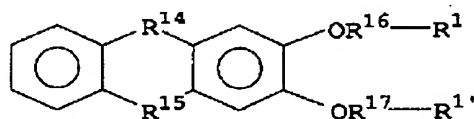
但し、前記化8において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R²は2価の有機基で、前記R³は1価の有機基で、前記R⁴は1価の有機基である。

【化9】



但し、前記化11において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R¹²は2価の有機基で、前記R¹³は2価の有機基である。

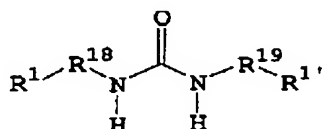
【化12】



但し、前記化12において、前記R¹は、N、P及びS

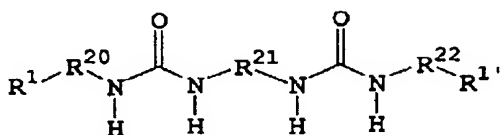
よりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R¹⁴は—(C=O)—または—CH—で、前記R¹⁵は—(C=O)—または—CH—で、前記R¹⁶は2価の有機基で、前記R¹⁷は2価の有機基である。

【化13】



但し、前記化13において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R¹⁸は2価の有機基で、前記R¹⁹は2価の有機基である。

【化14】



但し、前記化14において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子を含む基で、前記R²⁰は2価の有機基で、前記R²¹は1価の有機基で、前記R²²は2価の有機基である。

【請求項11】 表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、
前記n型半導体電極と対向する対向基板と、
前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜と、
N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体と、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質とを含有し、かつ前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質とを具備することを特徴とする光増感型太陽電池。

【請求項12】 前記ハロゲン含有化合物は、1分子当りのハロゲン原子数が2つの有機ハロゲン化物であるこ

とを特徴とする請求項11記載の光増感型太陽電池。

【請求項13】 前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する化合物は、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基及びフォスフィン基(—PH₂)よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の基を有することを特徴とする請求項11記載の光増感型太陽電池。

【請求項14】 前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する化合物は、トリス-2アミノエチルアミン、ポリジアルキルメチルアミン、ポリアルキルジメチルアミン、ポリジメチルアルキルアミン、ポリアルキルアミン、ポリジメチルアミノエチルメチルメタクリレート、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリビニルフェニルジフェニルホスフィン、1,2-フェニレンビスホスフィン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、ビス(メチルチオ)メタン、1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン、(ジ)エチルスルフィド、ポリビニルフェニルフェニルチオエーテル及びエチル(ビスエチルチオ)アセテートよりなる群から選択される1種以上の化合物であることを特徴とする請求項11記載の光増感型太陽電池。

【請求項15】 前記ゲル電解質は、さらに有機溶媒を含有することを特徴とする請求項11記載の光増感型太陽電池。

【請求項16】 前記ゲル電解質中の前記有機溶媒の含有量は、65重量%以下であることを特徴とする請求項15記載の光増感型太陽電池。

【請求項17】 前記ゲル電解質中の前記有機溶媒の含有量は、1重量%以上、20重量%以下であることを特徴とする請求項15記載の光増感型太陽電池。

【請求項18】 前記ゲル電解質は、さらに水を含有することを特徴とする請求項11記載の光増感型太陽電池。

【請求項19】 前記ゲル電解質中の水の含有量は、前記イミダゾリウム塩との合計量を100重量%とした際に10重量%以下であることを特徴とする請求項18記載の光増感型太陽電池。

【請求項20】 前記ゲル電解質中の水の含有量は、前記イミダゾリウム塩との合計量を100重量%とした際に0.01重量%以上、10重量%以下であることを特徴とする請求項18記載の光増感型太陽電池。

【請求項21】 前記ゲル電解質中の水の含有量は、前記イミダゾリウム塩との合計量を100重量%とした際に0.5重量%以上、5重量%以下であることを特徴とする請求項18記載の光増感型太陽電池。

【請求項22】 前記ハロゲン含有化合物は、前記化1～化7に示す化合物より選ばれる少なくとも1種類から構成されることを特徴とする請求項11記載の光増感型太陽電池。

【請求項23】 前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する化合物は、前記化8～化14に示される化合物より選ばれる少なくとも1種類から構成されることを特徴とする請求項1記載の光増感型太陽電池。

【請求項24】 表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板と、前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜と、前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質を具備する光増感型太陽電池の製造方法であって、

1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解されると共に前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物とを具備する電解質組成物を、前記n型半導体電極と前記導電膜との間に存在する間隙に注入すると共に前記n型半導体電極に浸透させる工程と、

前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物と前記ハロゲン含有化合物とからオニウム塩の重合体を形成することにより前記電解質組成物をゲル化させて前記ゲル状電解質を得る工程とを具備することを特徴とする光増感型太陽電池の製造方法。

【請求項25】 前記ゲル化の際に50～200℃の熱処理を施すことを特徴とする請求項24記載の光増感型太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解質組成物、この電解質組成物を用いた光増感型太陽電池並びに前記電解質組成物を用いる光増感型太陽電池の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 光増感型太陽電池の一般的な構造が、特開平1-220380に記載されている。この太陽電池は、金属酸化物の微粒子からなる透明半導体層の表面に色素を担持させたものから構成された電極（酸化電極）と、この電極と対向する透明電極と、前記電極間に介在される液状のキャリア移動層とを備える。このような太陽電池は、キャリア移動層が液状であるため、湿式方式の光増感型太陽電池と呼ばれる。

【0003】 前記光増感型太陽電池は以下の過程を経て

動作する。すなわち、透明電極側より入射した光が、透明半導体層表面に担持された色素に到達し、この色素を励起する。励起した色素はすみやかに透明半導体層へ電子を渡す。一方、電子を失うことによって正に帯電した色素は、キャリア移動層から拡散してきたイオンから電子を受け取り電氣的に中和される。電子を渡したイオンは透明電極に拡散し、電子を受け取る。この酸化電極とこれに対向する透明電極をそれぞれ負極、正極とすることにより湿式光増感型太陽電池が作動する。

【0004】 湿式光増感型太陽電池では低分子の溶媒を使用する。この液漏れを防ぐためにシールドを厳重に行う必要がある。しかし、長い年月の間シールドを維持するのは困難であり、溶媒分子の蒸発や液漏れによる溶媒消失によって、素子機能の劣化と環境に対する影響が心配される。このようなことから、液状のキャリア移動層の代わりに、低分子溶媒を含まないイオン伝導性の固体電解質あるいは電子伝導性の固体有機物質などを用いることが提案されている。このような太陽電池は、全固体光増感型太陽電池と呼ばれる。

【0005】 これら全固体光増感型太陽電池では、液漏れの恐れはないが、新たな問題点が生じている。すなわち、電気抵抗が増加すると共に、表面積が大きい TiO_2 粒子間への固体電解質の侵入不足によって TiO_2 と電解質とのコンタクトが不足するため、エネルギー変換効率が低下する。また、半導体電極と固体伝導材料の熱膨張係数が異なるために熱サイクルにおいて半導体電極と固体伝導材料の接合界面がはがれやすく、そのためのエネルギー変換効率の劣化が生じている。

【0006】 以上説明したように、湿式の光増感型太陽電池は、液状のキャリア移動層の漏洩並びに溶媒の消失という問題点を有する。一方、全固体光増感型太陽電池は、電気抵抗の増大、コンタクト不足並びに熱サイクルにおける半導体電極と固体伝導材料の接合界面がはがれという問題点を有する。

【0007】 このようなことから、ゲル状電解質を備える光増感型太陽電池が提案されている。このゲル状電解質は、ヨウ素及びヨウ化物からなる電解質と、前記電解質が溶解される有機溶媒と、ゲル化剤とを含有する。つまり、前記ゲル状電解質においては、ヨウ素が溶解される溶媒が有機溶媒のみからなる。

【0008】 しかしながら、有機溶媒は、太陽電池の封止部を通して外部に逃散しやすいため、前記組成を有するゲル状電解質を備える光増感型太陽電池は、有機溶媒の揮発によりゲル電解質の組成が変質し、エネルギー変換効率が低下するという問題点を有する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、新規な電解質を用いることによって、太陽電池のエネルギー変換効率を向上することができ、さらに太陽電池を高温環境下で使用した際にも高いエネルギー変換効率を得ることが

可能な電解質組成物、光増感型太陽電池及び光増感型太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る電解質組成物は、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解され、かつ前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物とを具備することを特徴とするものである。

【0011】本発明に係る光増感型太陽電池は、表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板と、前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜と、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体と、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質とを含有し、かつ前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質とを具備することを特徴とするものである。

【0012】本発明に係る光増感型太陽電池の製造方法は、表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板と、前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜と、前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質を具備する光増感型太陽電池の製造方法であって、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解されると共に前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物とを具備する電解質組成物を、前記n型半導体電極

と前記導電膜との間に存在する間隙に注入すると共に前記n型半導体電極に浸透させる工程と、前記N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素を含む化合物と前記ハロゲン含有化合物とからオニウム塩の重合体を形成することにより前記電解質組成物をゲル化させて前記ゲル状電解質を得る工程とを具備することを特徴とするものである。

【0013】また、本発明によれば、可逆的な酸化還元対を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解され、かつ前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、1級アミノ基、2級アミノ基及び3級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の窒素含有基を有する化合物とを具備することを特徴とする電解質組成物が提供される。

【0014】さらに、本発明によれば、表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板と、前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜と、1級アミノ基、2級アミノ基及び3級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の窒素含有基を有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体と、可逆的な酸化還元対を含む電解質とを含有し、かつ前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質とを具備することを特徴とする光増感型太陽電池が提供される。

【0015】さらに、本発明によれば、表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板と、前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜と、前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質を具備する光増感型太陽電池の製造方法であって、可逆的な酸化還元対を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解されると共に前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、1級アミノ基、2級アミノ基及び3級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の窒素含有基を有する化合物とを具備する電解質組成物を、前記n型半導体電極と前記導電膜との間に存在する間隙に注入すると共に前記n型半導体電極に浸透させる工程と、前記窒素含有基を有する化合物と前記ハロゲン含有化合物とからオニウム塩の重合体を形成することにより前記電解質組成物をゲル化させて前記ゲル状電解質を得る工程とを具備することを特徴とする光増感型太陽電池の製造方法が提供される。

【0016】

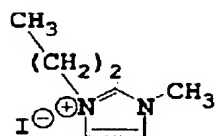
【発明の実施の形態】本発明に係る電解質組成物は、下記化15に示される1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイ

ミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解され、かつ前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素Aを含む化合物とを具備する。

【0017】なお、前記電解質は、液体の形態を有する。

【0018】

【化15】



【0019】前記イミダゾリウム塩は、 -20°C 付近まで結晶化がほとんど生じず、かつ 200°C 付近まで分解しない化合物である。つまり、前記イミダゾリウム塩は、 -20°C ～ 200°C の範囲内で液体の形態をとることができる。

【0020】この電解質組成物は、例えば、前記電解質に前記化合物及び前記ハロゲン含有化合物を溶解させることにより調製される。前記電解質組成物は、液体状である。また、前記電解質に前記元素Aを含む化合物を溶解させることにより電解質Aを調製し、かつ前記電解質に前記ハロゲン含有化合物を溶解させることにより電解質Bを調製し、得られた電解質Aと電解質Bを保管する。保管された電解質Aと電解質Bを必要な時に混合し、得られた混合電解質を電解質組成物として使用することが可能である。

【0021】前記電解質は、可逆的な酸化還元対を含むことが好ましい。

【0022】前記可逆的な酸化還元対は、例えば、ヨウ素(I_2)とヨウ化物の混合物、ヨウ化物、臭化物、ハイドロキノン、TCNQ錯体等から供給することができる。特に、ヨウ素とヨウ化物の混合物から供給される I^- と I_3^- からなる酸化還元対が好ましい。

【0023】前記酸化還元対は、後述する色素の酸化電位よりも0.1～0.6V小さい酸化還元電位を示すことが望ましい。色素の酸化電位よりも0.1～0.6V小さい酸化還元電位を示す酸化還元対は、例えば I^- のような還元種が、酸化された色素から正孔を受け取ることができる。この酸化還元対を含有する電解質によって、n型半導体電極と導電膜間の電荷輸送の速度を早くすることができると共に、開放端電圧を高くすることができる。

【0024】前記電解質組成物は、さらにヨウ化物を含

有していても良い。前記ヨウ化物としては、例えば、アルカリ金属のヨウ化物、有機化合物のヨウ化物、ヨウ化物の溶融塩等を挙げることができる。

【0025】前記ヨウ化物の溶融塩としては、イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、第4級アンモニウム塩、ピロリジニウム塩、ピラゾリジニウム塩、イソチアゾリジニウム塩、イソオキサゾリジニウム塩等の複素環含窒素化合物のヨウ化物を使用することができる。

【0026】前記ヨウ化物の溶融塩としては、例えば、1. 1-ジメチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ペンチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソペンチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソヘキシル(分岐)イミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムアイオダイド、1. 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾールアイオダイド、1-エチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-プロピル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、ピロリジニウムアイオダイド等を挙げることができる。前記ヨウ化物の溶融塩には、前述した種類の中から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0027】前記電解質組成物は、有機溶媒を含有することができる。有機溶媒を含有する電解質組成物は、粘度を下げるため、n型半導体電極へ浸透されやすい。

【0028】前記有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)やプロピレンカーボネート(PC)などの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、環状エーテルとしてテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなど、鎖状エーテルとしてジメトキシエタン、ジエトキシエタンなどが挙げられる。前記有機溶媒には、前述した種類の中から選ばれる少なくとも1種類を使用することができる。

【0029】前記電解質組成物中の有機溶媒の含有量は、65重量%以下にすることが好ましい。有機溶媒の含有量が65重量%を超えると、ゲル電解質の変質が顕著に生じる恐れがあると共に、元素A含有化合物のような架橋剤が溶媒に溶けきらずに電解質組成物中に析出する恐れがある。有機溶媒の含有量は、1重量%以上、20重量%以下にすることが好ましい。

【0030】前記電解質組成物は、水を含有することが好ましい。水を含有する電解質組成物は、光増感型太陽電池のエネルギー変換効率をより高くすることができる。

【0031】前記電解質組成物中の水の含有量は、前記

イミダゾリウム塩と前記水との合計量を100重量%とした際に10重量%以下にすることが好ましい。水の含有量のさらに好ましい範囲は、前記イミダゾリウム塩と前記水との合計量を100重量%とした際に0.01重量%以上、10重量%以下で、最も好ましい範囲は前記合計量100重量%に対して0.5重量%以上、5重量%以下である。

【0032】次いで、ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素Aを含む化合物について説明する。

【0033】前記元素Aを含有する化合物においては、元素Aを含有する基を1分子当たり2つ以上持つことが好ましい。1分子中に存在する元素A含有基を同一種類にしても良いが、1分子中に互いに異なる2種類以上の元素A含有基を持っても良い。1分子当りの元素A含有基の数が1個であると、前記元素A含有化合物と前記ハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体の重合度が低くなって電解質組成物のゲル化が困難になる恐れがある。1分子当りの元素A含有基数のより好ましい範囲は、2以上、1,000,000以下である。

【0034】前記元素A含有化合物の形態は、例えば、モノマー、オリゴマー、ポリマー等にする事ができる。

【0035】前記元素A含有化合物としては、例えば、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子Aを含む置換基を主鎖または側鎖に持つものなどを挙げることができる。原子A含有置換基の位置は、目的とする重合体が得られる限り、特に限定されない。

【0036】前記元素A含有化合物の主鎖の骨格は、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート等にする事ができる。

【0037】前記置換基としては、例えば、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、フォスフィン基(PH_2)及び含窒素複素環化合物から導かれる基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の基を使用することができる。前記元素A含有化合物は、1分子中に存在する置換基を同一種類にしても良いが、1分子中に互いに異なる2種類以上の置換基を持っても良い。中でも、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基が好ましい。

【0038】前記1級アミノ基、前記2級アミノ基及び前記3級アミノ基が包含される3級窒素としては、例えば、アミノ基、N-メチルアミノ基、N、N-ジメチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N、N-ジエチルアミノ基、N-プロピルアミノ基、N、N-ジプロピルアミノ基、N-ブチルアミノ基、N、N-ジブチルアミノ基

等を挙げることができる。

【0039】前記含窒素複素環置換基としては、例えば、ピロイル基、イミダゾイル基、ピラゾイル基、イソチアゾイル基、イソオキサゾイル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドイル基、インドイル基、イソアゾイル基、プリニル基、クイノリジニル基、イソクイノイル基、クイノイル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサキニル基、キノアキサゾリニル基、シノニル基、フェリジニル基、カルバソール基、カルボリニル基、フェナンチリジニル基、アクチリニル基、ペリミジニル基、フェナンシロイニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フィラザニル基、フェノキサジニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラリゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルフォリニル基、1-メチルイミダゾイル基、1-エチルイミダゾイル基、1-プロピルイミダゾイル基等を挙げることができる。また、前記置換基として、前述した種類の中から選ばれる1種以上の含窒素複素環置換基から構成されるスピロ環体、前述した種類の中から選ばれる2種以上の含窒素複素環置換基の集合体(ヘテロ環集合体)などを用いても良い。

【0040】Nを含有する化合物としては、例えば、ポリビニルイミダゾール、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリベンズイミダゾール、ビピリジル、ターピリジル、ポリビニルピロール、1,3,5-トリス(3-ジメチルアミノ)プロピルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、トリス-2-アミノエチルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリアリルジメチルアミン、ポリジメチルアリルアミン、ポリアリルアミン、ポリジメチルアミノエチルメチルメタクリレート、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート等を挙げることができる。前記化合物には、前述した種類の中から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。中でも、トリス-2-アミノエチルアミン、ポリジアリルメチルアミン、ポリアリルジメチルアミン、ポリジメチルアリルアミン、ポリアリルアミン、ポリジメチルアミノエチルメチルメタクリレート、ポリジメチルアミノエチルメタクリレートが好ましい。

【0041】Pを含有する化合物としては、例えば、フォスフィン基を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマー等を挙げることができる。具体的には、ポリビニルフェニルジフェニルホスフィン、1,2-フェニレンビスホスフィン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン等を挙げることができる。前記化合物には、前述した種類の中から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0042】Sを含有する化合物としては、例えば、チオエーテル構造を含むものを挙げることができる。具体的には、ビス（メチルチオ）メタン、1，1-ビス（メチルチオ）-2-ニトロエチレン、（ジ）エチルスルフィド、ポリビニルフェニルフェニルチオエーテル、エチル（ビスエチルチオ）アセテート等を挙げることができる。前記化合物には、前述した種類の中から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0043】前記元素A含有化合物と重合体を形成するハロゲン含有化合物としては、有機ハロゲン化合物が好ましい。

【0044】ハロゲン含有化合物は、1分子当りのハロゲン原子数を2以上にすることが好ましい。このような化合物においては、1分子中に異なる種類のハロゲン原子を存在させ、ハロゲン原子数の総量を2以上としても良いが、1分子中に1種類のハロゲン原子を2つ以上存在させても良い。1分子当りのハロゲン原子数が1個であると、前記オニウム塩と前記ハロゲン含有化合物から得られる重合体の重合度が低くなって電解質組成物のゲル化が困難になる恐れがある。1分子当りのハロゲン原子数のより好ましい範囲は、2以上、1,000,000以下である。

【0045】1分子当りのハロゲン原子数が2以上であるハロゲン含有化合物としては、例えば、ジブロモメタン、ジブロモエタン、ジブロモプロパン、ジブロモブタン、ジブロモペンタン、ジブロモヘキサン、ジブロモヘプタン、ジブロモオクタン、ジブロモノナン、ジブロモデカン、ジブロモウンデカン、ジブロモドデカン、ジブロモトリデカン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、ジクロロブタン、ジクロロペンタン、ジクロロヘキサン、ジクロロヘプタン、ジクロロオクタン、ジクロロノナン、ジクロロデカン、ジクロロウンデカン、ジクロロドデカン、ジクロロトリデカン、ジヨードメタン、ジヨードエタン、ジヨードプロパン、ジヨードブタン、ジヨードペンタン、ジヨードヘキサン、ジヨードヘプタン、ジヨードオクタン、ジヨードノナン、ジヨードデカン、ジヨードウンデカン、ジヨードドデカン、ジヨードトリデカン、1，2，4，5-テトラキスブロモメチルベンゼン、エピクロロヒドリンオリゴマー、エピブロモヒドリンオリゴマー、ヘキサブロモシクロドデカン、トリス（3，3-ジブロモ-2-ブロモプロピル）イソシアヌル酸、1，2，3-トリブロモプロパン、ジヨードパーフルオロエタン、ジヨードパーフルオロプロパン、ジヨードパーフルオロヘキサン、ポリエピクロロヒドリン、ポリエピクロロヒドリンとポリエチレンエーテルとの共重合体、ポリエピブロモヒドリン及びポリ塩化ビニルなどの多官能ハロゲン化合物を挙げることができる。前記ハロゲン含有化合物としては、前述した種類の中から選ばれる1種または2種以上の有機ハロゲン化合物を使用することができる。中でも、1分子当り

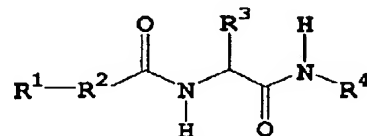
のハロゲン原子数が2つの有機ハロゲン化合物が好ましい。

【0046】本発明においては、前記元素A含有化合物として下記化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を使用するか、あるいはハロゲン含有化合物として下記化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を使用することができる。また、下記化16～化22に示される元素A含有化合物と、下記化16～化22に示されるハロゲン含有化合物の双方を電解質組成物中に含有させても良い。

【0047】下記化16～化22に示される化合物を有機溶媒やその他の液体中に0.1%～数%導入すると前記化合物中のアミド結合または尿素結合に含まれる水素原子による水素結合によって自己組織化をおこし、前記液体をゲル化させる。このゲル物質は、通常物理ゲルと呼ばれる。水素結合を生じる結合はアミド結合及び尿素結合に限らず、その他の結合に含有される水素原子によっても水素結合を生じさせることが可能であるが、ゲル化能力は尿素結合がもっとも強いために尿素結合を持つ化合物が望ましい。本発明に係る電解質組成物中に元素A含有化合物として下記の化16～22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を含有させるか、ハロゲン含有化合物として下記化16～22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を含有させるか、元素A含有化合物及びハロゲン含有化合物として下記化16～22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物をそれぞれ含有させる。このような電解質組成物の粘度を加熱により低下させた後、冷却すると、化合物間の物理的な相互作用、つまり化合物の自己組織化が生じると共に、前記元素A含有化合物と前記ハロゲン含有化合物がこれらの化合物に含まれる随時付加反応性官能基により付加反応を生じ、重合体を形成するため、前記電解質組成物がゲル化する。このようなゲル状電解質は、化学結合で形成された重合体をゲル化剤として含むと共にこの重合体間に物理的な相互作用が生じているため、温度上昇に伴ってゲルが相転移してゾル状または液状となるのを回避することができ、温度上昇が生じた際にもゲル状態が維持される安定性の高いゲルを得ることができる。また、重合体の量が少なくてもゲル化を生じるため、ゲル電解質の電気導電性を向上することができる。

【0048】

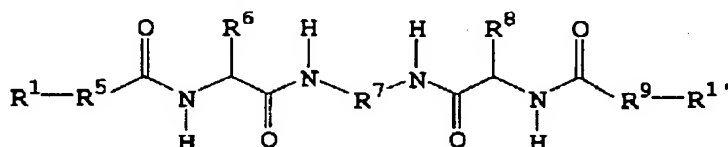
【化16】



【0049】但し、前記化16において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子

を含む有機基で、前記R²は2価の有機基で、前記R³は1価の有機基で、前記R⁴は1価の有機基である。

【0050】前記置換基については前述したのと同様なものを使用することができる。前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した種類の有機ハロゲン化物から導かれる基を使用することができる。前記R³及び前記R⁴である1価の有機基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコデシル基等を挙げることができる。前記R³として



【0053】但し、前記化17において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R⁵は2価の有機基で、前記R⁶は1価の有機基で、前記R⁷は2価の有機基で、前記R⁸は1価の有機基で、前記R⁹は2価の有機基である。

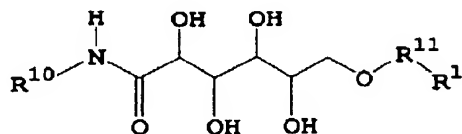
【0054】前記R¹を前記置換基とした際、前記R^{1'}は前記置換基にする。一方、前記R¹を前記有機基とした際、前記R^{1'}は前記有機基にする。前記R¹と前記R^{1'}との基の種類は、同一にしても、互いに異なる種類にしても良い。前記置換基及び前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。

【0055】前記R⁶および前記R⁸である1価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記R⁶及び前記R⁸は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものでもあっても良い。

【0056】前記R⁵、前記R⁷および前記R⁹である2価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記R⁵、前記R⁷及び前記R⁹は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものでもあっても良い。

【0057】

【化18】



【0058】但し、前記化18において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種

は、s-ブチル基が好ましい。また、前記R⁴としては、オクタデシル基が好ましい。前記R³及び前記R⁴は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものでもあっても良い。

【0051】前記R²である2価の有機基としては、例えば、オキシド、メチレンオキシド等を挙げることができる。中でも、メチレンオキシドが好ましい。

【0052】

【化17】

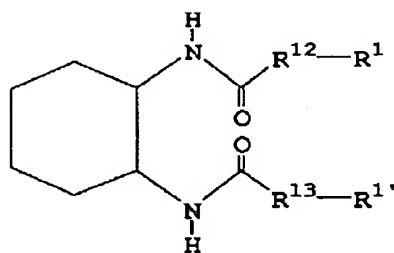
類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R¹⁰は1価の有機基で、前記R¹¹は2価の有機基である。

【0059】前記置換基及び前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。

【0060】前記R¹⁰である1価の有機基並びに前記R¹¹である2価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものをそれぞれ使用することができる。前記R¹⁰及び前記R¹¹は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものでもあっても良い。

【0061】

【化19】



【0062】但し、前記化19において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R¹²は2価の有機基で、前記R¹³は2価の有機基である。

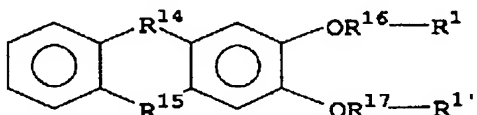
【0063】前記R¹を前記置換基とした際、前記R^{1'}は前記置換基にする。一方、前記R¹を前記有機基とした際、前記R^{1'}は前記有機基にする。前記R¹と前記R^{1'}との基の種類は、同一にしても、互いに異なる種類にしても良い。前記置換基及び前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した化16で説明したのと同様な

ものを使用することができる。

【0064】前記R¹²および前記R¹³である2価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記R¹²及び前記R¹³は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものでもあっても良い。

【0065】

【化20】



【0066】但し、前記化20において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R¹⁴は—(C=O)—または—CH—で、前記R¹⁵は—(C=O)—または—CH—で、前記R¹⁶は2価の有機基で、前記R¹⁷は2価の有機基である。

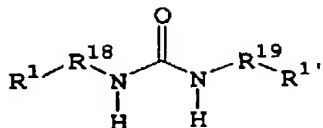
【0067】前記R¹を前記置換基とした際、前記R^{1'}は前記置換基にする。一方、前記R¹を前記有機基とした際、前記R^{1'}は前記有機基にする。前記R¹と前記R^{1'}との基の種類は、同一にしても、互いに異なる種類にしても良い。前記置換基及び前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。

【0068】前記R¹⁴および前記R¹⁵は、同一にしても、互いに異なる種類にしても良い。

【0069】前記R¹⁶および前記R¹⁷である2価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記R¹⁶及び前記R¹⁷は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものでもあっても良い。

【0070】

【化21】



【0071】但し、前記化21において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R¹⁸は2価の有機基で、前記R¹⁹は2価の有機基であ

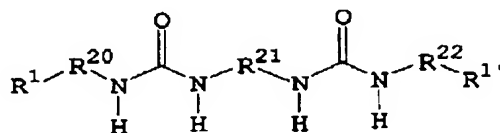
る。

【0072】前記R¹を前記置換基とした際、前記R^{1'}は前記置換基にする。一方、前記R¹を前記有機基とした際、前記R^{1'}は前記有機基にする。前記R¹と前記R^{1'}との基の種類は、同一にしても、互いに異なる種類にしても良い。前記置換基及び前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。

【0073】前記R¹⁸および前記R¹⁹である2価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記R¹⁸及び前記R¹⁹は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものでもあっても良い。

【0074】

【化22】



【0075】但し、前記化22において、前記R¹は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R^{1'}は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の原子からなる原子Aを含む置換基か、ハロゲン原子を含む有機基で、前記R²⁰は2価の有機基で、前記R²¹は1価の有機基で、前記R²²は2価の有機基である。

【0076】前記R¹を前記置換基とした際、前記R^{1'}は前記置換基にする。一方、前記R¹を前記有機基とした際、前記R^{1'}は前記有機基にする。前記R¹と前記R^{1'}との基の種類は、同一にしても、互いに異なる種類にしても良い。前記置換基及び前記ハロゲン原子を含む有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。

【0077】前記R²¹である1価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記R²¹は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものでもあっても良い。

【0078】前記R²⁰および前記R²²である2価の有機基としては、前述した化16で説明したのと同様なものを使用することができる。前記R²⁰及び前記R²²は、同一種類のものであっても、互いに異なる種類のものでもあっても良い。

【0079】次いで、本発明に係る電解質組成物を用いる光増感型太陽電池及び前記太陽電池の製造方法について説明する。

【0080】本発明に係る光増感型太陽電池は、光受光面を有する基板と、前記基板の内面に形成される透明導電膜と、前記透明導電膜に形成され、かつ表面に色素が

吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板及び前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜を有する対向電極と、前記対向電極の前記導電膜と前記n型半導体電極間の電荷輸送を中継するゲル状電解質とを具備する。前記ゲル状電解質は、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素Aを含有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体と、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも

1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質とを含有する。

【0081】以下、前記ゲル状電解質、前記透明導電膜、前記n型半導体電極、前記色素、前記対向基板及び前記導電膜について説明する。

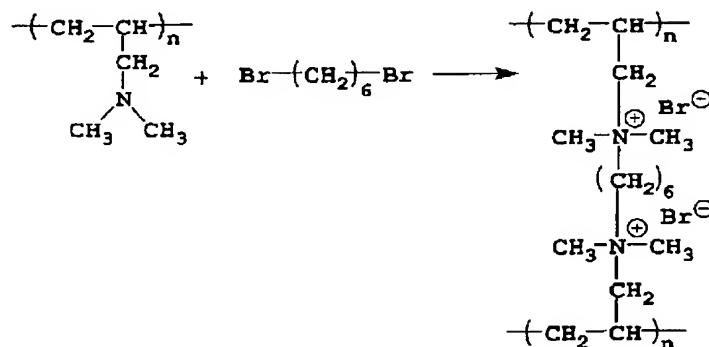
【0082】1) ゲル状電解質

このゲル状電解質は、本発明に係る電解質組成物中の前記元素A含有化合物と前記ハロゲン含有化合物とを例えば付加反応により重合させて前記電解質組成物をゲル化させることにより得られる。

【0083】この重合反応の一例を下記化23～化25に示す。

【0084】

【化23】

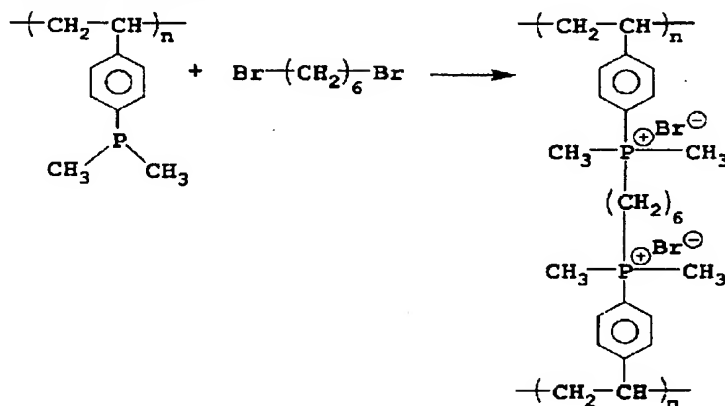


【0085】前記化23に示す反応式は、窒素原子を含有する原子団を1分子当たり2以上有する化合物であるポリジメチルアリルアミンと1分子当たりの臭素原子数が2つの有機臭化物である1, 6-ジブロモベンゼンとの付加反応により、Nを含むオニウム塩の架橋体からなる重

合体を合成する反応を示す。なお、nは2以上の自然数を示す。

【0086】

【化24】

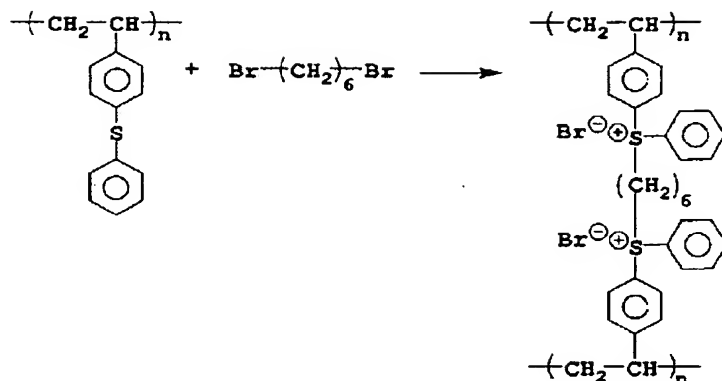


【0087】前記化24に示す反応式は、リン原子を含有する原子団を1分子当たり2以上有する化合物であるポリ(フェニルジメチルホスフィン)と1分子当たりの臭素原子数が2つの有機臭化物である1, 6-ジブロモベンゼンとの付加反応により、Pを含むオニウム塩の架橋体

からなる重合体を合成する反応を示す。なお、nは2以上の自然数を示す。

【0088】

【化25】



【0089】前記化25に示す反応式は、硫黄原子を含む原子団を1分子当たり2以上有する化合物であるポリ(ジフェニルスルフィド)と1分子当たりの臭素原子数が2つの有機臭化物である1, 6-ジブロモベンゼンとの付加反応により、Sを含むオニウム塩の架橋体からなる重合体を合成する反応を示す。なお、nは2以上の自然数を示す。

【0090】前記元素A含有化合物として前記の化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を使用するか、前記ハロゲン含有化合物として前記の化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を使用するか、前記元素A含有化合物及び前記ハロゲン含有化合物として前記の化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物をそれぞれ使用することによって、オニウム塩の架橋体からなる重合体間に物理的な結合である自己組織化による結合を生じさせることができる。その結果、ゲル状電解質の高温での形態安定性をより高めることができる。また、少量の重合体でゲル化を生じさせることができるため、ゲル状電解質中の重合体含有量を低減することができる。ゲル状電解質の電気伝導性を高くすることができる。

【0091】2) 透明導電膜

前記透明導電膜は、可視光領域の吸収が少なく、かつ導電性を有することが好ましい。かかる透明導電膜には、フッ素あるいはインジウムなどがドーパされた酸化スズ膜、フッ素あるいはインジウムなどがドーパされた酸化亜鉛膜などが好ましい。また、伝導性向上させて抵抗の上昇を防ぐ観点から、前記透明導電膜と併用して低抵抗な金属マトリクスを配線することが望ましい。

【0092】3) n型半導体電極

n型半導体電極は、可視光領域の吸収が少ない透明な半導体から構成することが望ましい。かかる半導体としては、金属酸化物半導体が好ましい。具体的には、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、亜鉛、インジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンあるいはタングステンなどの遷移金属の酸化物、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 、 BaTiO_3 、 MgTiO_3 、 SrNb_2

O_6 のようなペロブスカイト、あるいはこれらの複合酸化物または酸化物混合物、 GaN などを挙げることができる。

【0093】前記n型半導体電極の表面に吸着される色素としては、例えば、ルテニウムートリス型の遷移金属錯体、ルテニウムービス型の遷移金属錯体、オスミウムートリス型の遷移金属錯体、オスミウムービス型の遷移金属錯体、ルテニウムーシスージアクアービピリジル錯体、フタロシアニン、ポルフィリン等を挙げることができる。

【0094】4) 対向基板

この対向基板は、可視光領域の吸収が少なく、かつ導電性を有することが好ましい。かかる基板には、酸化スズ膜、酸化亜鉛膜などが好ましい。

【0095】5) 導電膜

この導電膜は、例えば、白金、金、銀のような金属から形成することができる。

【0096】この太陽電池は、例えば、以下に説明する方法で製造される。

【0097】まず、光受光面を有する基板と、前記基板の内面に形成される透明導電膜と、前記透明導電膜に形成され、かつ表面に色素が吸着されているn型半導体電極と、前記n型半導体電極と対向する対向基板及び前記対向基板の前記n型半導体電極と対向する面に形成される導電膜を有する対向電極とを備える電池ユニットを組み立てる。

【0098】次いで、ゲル状電解質前駆体組成物である本発明に係る電解質組成物を、前記基板と前記対向基板の間に存在する間隙に注入する。ひきつづき、電池ユニットを密封した後、前記ゲル状電解質前駆体組成物をゲル化させることにより本発明に係る光増感型太陽電池を得る。

【0099】ゲル化の際に電池ユニットを加熱することが望ましい。加熱処理の温度は、50～200℃の範囲内にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。熱処理温度を50℃未満にすると、オニウム塩架橋体の重合度が低下してゲル状にすることが困難になる可能性がある。一方、熱処理温度が200℃を超

えると、色素の分解が起こりやすくなる。より好ましい範囲は、70～150℃である。

【0100】以上説明した本発明に係る電解質組成物は、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイド、1-メチル-3-イソブチルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-sブチルイミダゾリウムアイオダイドよりなる群から選択される少なくとも1種類のイミダゾリウム塩を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解されると共に前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、N、P及びSよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素Aを含む化合物とを具備する。このような電解質組成物は、ヨウ素(I₂)の存在下で重合体を生成してゲル化することができる。

【0101】ゲル化剤となる重合体の合成方法として、少量の触媒の存在下でモノマーをラジカルまたはイオンの連鎖反応で重合させる方法が知られている。しかしながら、可逆的な酸化還元対を含む電解質、特にヨウ素を含む電解質の存在下では、ラジカル発生剤およびアニオン重合開始剤は効力を発揮しないため、連鎖反応的な重合は生じない。このようなモノマーとしては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。また、他の合成方法として、エステル交換反応に代表されるような小分子副生成物である水、アルコールなどを除去しながら重合がなされる方法がある。ポリエステル、ポリアミドなどがこの方法で合成される。しかしながら、重合反応の際に生成する副生成物は、電解質及び色素分子に悪影響を及ぼす。

【0102】本発明に係る電解質組成物によれば、前記元素A含有化合物とハロゲン含有化合物との付加反応によりゲル化剤となる重合体を合成することができるため、ヨウ素及びイオン性媒体の存在下で重合体を形成することができ、ゲル状態に変換することができる。従って、ゲル化の際に副生成物が生成せず、しかも少量(数%)の重合体で電解質組成物をゲル化させることができるため、ゲル電解質の導電性を向上することができる。

【0103】さらに、本発明に係る電解質組成物は、新規な電解質を含有しているため、ゲル電解質の組成が変質するのを抑制することができる。

【0104】本発明に係る電解質組成物をn型半導体電極と導電膜との間に存在する空隙に注入すると共にn型半導体電極に浸透させた後、ゲル化させることにより得られるゲル電解質を備える光増感型太陽電池は、以下の(1)～(8)に説明する効果を奏することができる。

【0105】(1) 液状電解質を備える光増感型太陽電池に比べて、シールドを容易に行うことができる。

【0106】(2) n型半導体電極は表面に凹凸を有するが、このn型半導体電極とゲル電解質との接合界面が

熱サイクルで剥離するのを抑制することができるため、ゲル電解質を熱サイクルにおける緩衝層として機能させることができる。

【0107】(3) ヨウ素の存在下で電解質組成物をゲル化させることができるため、可逆的な酸化還元対としてI₃⁻/I⁻を使用することが可能である。

【0108】(4) n型半導体電極の細孔中にゲル状電解質が存在するため、n型半導体電極と電解質との接触面積を高くすることができる。その結果、太陽電池の電気抵抗を低くすることができる。

【0109】(5) ゲル化剤となる重合体を付加反応により合成することができるため、合成時に副生成物が生じるのを回避することができる。また、少量の重合体でゲル化を生じさせることができる。その結果、ゲル電解質の電気伝導性を高くすることができる。

【0110】(6) 本発明に係る太陽電池は、新規な電解質を含有するため、太陽電池を長期間に亘って使用したり、太陽電池の温度が太陽光の照射により上昇した際にも、ゲル電解質の組成を安定に保つことができる。

【0111】(7) 前記(4)～前記(6)により太陽電池のエネルギー変換効率を向上することができる。

【0112】(8) 前記元素Aを含有する化合物と前記ハロゲン含有化合物は、付加反応により重合されて化学的に結合される。このため、太陽電池の温度が太陽光の照射で50～70℃程度に上昇した際にゲル状電解質に相転移が生じるのを回避することができる。その結果、温度上昇時の液漏れを防止することができると共に、温度上昇時も高いエネルギー変換効率を維持することができる。

【0113】(9) 本発明に係る太陽電池は色素によって着色された光を透過する基板となる。また、光透過性の特徴から携帯情報端末の液晶またはEL表示上部に太陽電池セルを組み込むこともできる。

【0114】本発明に係る太陽電池に使用される電解質組成物において、前記元素A含有化合物として前記の化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を使用するか、前記ハロゲン含有化合物として前記の化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物を使用するか、前記元素A含有化合物及び前記ハロゲン含有化合物として前記の化16～化22に示される化合物から選ばれる1種類以上の化合物をそれぞれ使用することによって、元素A含有化合物とハロゲン含有化合物の付加反応並びに前記付加反応により形成された重合体間の物理的な相互作用によって電解質組成物をゲル化することができるため、電解質中の重合体量を低減することができる。その結果、ゲル電解質の電気伝導性を向上することができるため、太陽電池のエネルギー変換効率を高くすることができる。また、前記元素A含有化合物とハロゲン含有化合物が化学的な結合を介して重合されているため、太陽電池の温度が上昇し

たした際にゲル状電解質に相転移が生じるのを回避することができる。その結果、温度上昇時の液漏れが防止され、温度上昇時にも高いエネルギー変換効率が維持された太陽電池を実現することができる。

【0115】また、本発明に係る別の電解質組成物は、可逆的な酸化還元対を含む電解質と、前記電解質に溶解されるハロゲン含有化合物と、前記電解質に溶解されると共に前記ハロゲン含有化合物とオニウム塩を形成することが可能な、1級アミノ基、2級アミノ基及び3級アミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の窒素含有基を有する化合物とを具備する。

【0116】このような電解質組成物を用いる光増感型太陽電池においては、ゲル電解質中のゲル化剤が、つまり前記窒素含有基を有する化合物とハロゲン含有化合物とから形成されるオニウム塩の重合体が、太陽光を吸収するのを抑えることができるため、ゲル電解質の透明度を高くすることができる。従って、太陽電池に照射された太陽光のうちの光電変換に寄与する太陽光の割合を高くすることができると共に、前記オニウム塩の重合体が太陽光により劣化するのを抑制することができるため、太陽電池のエネルギー変換効率を高くすることができる。

【0117】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0118】（実施例1）平均一次粒径が30nmの高純度酸化チタン（アナターゼ）粉末に硝酸を添加した後、純水とともに混練し、さらに界面活性剤で安定化させたペーストを作製した。ガラス基板上に形成された緻密な部分の上にこのペーストをスクリーン印刷法で印刷し、温度450℃で熱処理を行うことにより、酸化チタン（アナターゼ）粒子からなる厚さ2μmのn型半導体電極を形成した。このスクリーン印刷と熱処理を複数回繰り返して、最終的にフッ素ドーブした酸化チタン導電膜2（透明導電膜2）上に厚さ8μmのアナターゼ相からなる酸化チタン粒子3からなるn型半導体電極4を形成した。このn型半導体電極4のラフネスファクターは1500であった。ラフネスファクターは、基板の投影面積に対する、窒素吸着量から求めた。

【0119】次いで、シスービス（シオシアナト）-N、N-ビス（2，2'-ジピリジル-4，4'-ジカルボン酸）-ルテニウム（II）二水和物の3×10⁻⁴M乾燥エタノール溶液（温度約80℃）に4時間浸漬したのち、アルゴン気流中で引き上げることにより、n型半導体電極4表面に色素であるルテニウム錯体を担持させた。

【0120】対向電極5として白金をつけたフッ素ドーブ酸化錫電極6（導電膜6）を形成したガラス基板7を、直径が15μmのスペーサーを利用して前述のn型半導体電極4を作製した基板1上に設置し、周囲を電解液注入口を残してエポキシ系樹脂8で固めて固定した。

【0121】得られた光電変換素子ユニットの断面を図1の（a）に示す。

【0122】1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドに、よう化テトラプロピルアンモニウム0.5M、よう化カリウム0.02M及びヨウ素0.09Mを溶解させ、電解質を調製した。この電解質10gに、Nを含有する化合物であるポリ（4-ビニルピリジン）0.3gを溶解させた。その後、その溶液に、有機臭化物である1，6-ジブromoヘキサンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0123】図1の（b）、（c）に示すように、光電変換素子ユニットの開口部に注入口9から電解質組成物10を注入し、電解質組成物10をn型半導体電極4に浸透させると共に、n型半導体電極4と酸化錫電極6（導電膜6）の間に注入した。

【0124】ひきつづき、図1の（d）に示すように、光電変換素子ユニットの開口部をエポキシ樹脂11で封口した後、60℃で30分間ホットプレートで加熱することにより、光電変換素子、つまり色素増感型太陽電池を製造した。得られた太陽電池の断面を図2に示す。

【0125】すなわち、ガラス基板1上には、透明導電膜2が形成されている。透明なn型半導体電極4は、前記透明導電膜2上に形成される。この半導体電極4は、微粒子3の集合体であるため、極めて表面積が大きい。また、前記半導体電極4の表面には色素が単分子吸着している。透明半導体電極4の表面は樹脂状構造のように自己相似性を持ったフラクタル形状とすることが可能である。対向電極5は、ガラス基板7と、前記ガラス基板7の表面のうち前記半導体電極4と対向する表面に形成された導電膜6とから構成される。ゲル状電解質10は、前記半導体電極4中の細孔に保持されると共に、前記半導体電極4と前記導電膜6との間に介在される。このような光増感型太陽電池では、前記ガラス基板1側から入射した光12をn型半導体電極4の表面に吸着されている色素が吸収した後、前記色素がn型半導体電極4へ電子を渡すと共に、前記色素がゲル状電解質10にホールを渡すことによって光電変換を行う。

【0126】（実施例2）1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素0.03Mを溶解させ、電解質を調製した。この電解質10gに、Nを含有する化合物であるポリ（4-ビニルピリジン）0.3gを溶解させた。その後、その溶液に、有機臭化物である1，6-ジブromoヘキサンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0127】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0128】（実施例3）1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素0.03Mを溶解さ

せ、電解質を調製した。この電解質10gに、Nを含有する化合物である4, 4-ビピリジル0.3gを溶解させた。その後、その溶液に、有機臭化物である1, 2, 4, 5-テトラキス(プロモメチル)ベンゼンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0129】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

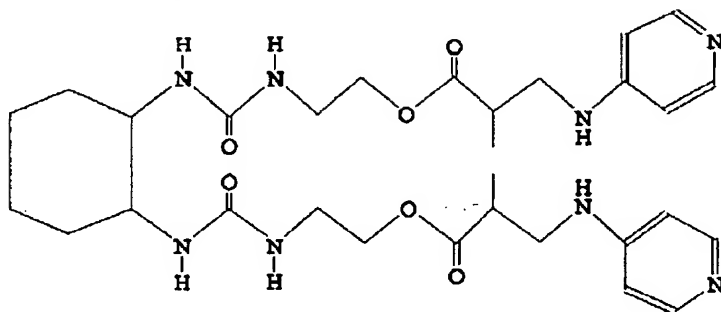
【0130】(実施例4) 2-イソシアナトエチルメタクリレート310.3g(2mol)とジアミノシクロヘキサン114g(1mol)とを混合し、1Lのジクロロメタンに溶解させた。この溶液を攪拌しながら重合禁止剤を3gと触媒を加えた。これをエバポレータで減圧濃縮したところ1, 2-ビス(メタクリロイルオキシエチルウレイド)シクロヘキサン(分子量422)が3

00g得られた。得られた物質を211g(0.5mol)と4-アミノピリジン94g(1mol)を溶媒トルエン1L中で混合した。その後、1時間還流し、エバポレータで減圧濃縮したところ目的物Aを収率70%で得た。目的物Aの化学式を下記化26式に示す。

【0131】化26に表わされる窒素含有有機物0.1gと、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド(電気伝導性物質)10gと、よう素0.1gと、1, 2, 4, 5-テトラキスプロモメチルベンゼン(ハロゲン含有化合物)0.1gとを混合し、溶液を調製したところ、溶液はゲル化しゲル状電解質組成物を得た。その後、このゲル状電解質組成物を60度で10分間加熱した。また、このゲル状電解質組成物は、80度に加熱されてもゲル化状態が崩れなかったことを確認した。

【0132】

【化26】



【0133】(実施例5) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gに、前述した化16で表わされ、R¹がピリジル基で、R²がメチレンオキシドで、R³がs-ブチル基で、R⁴がオクタデシル基である化合物を0.3gを溶解させた。その後、その溶液に1, 2, 4, 5-テトラキス(プロモメチル)ベンゼンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0134】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0135】(実施例6) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gに、前述した化17で表わされ、R¹がピリジル基で、R^{1'}がピリジル基で、R⁵がオキシドで、R⁶がs-ブチル基で、R⁷がs-ブチル基で、R⁸がドデシレンで、R⁹がオキシドである化合物を0.3gを溶解させた。その後、その溶液にジプロモヘキサンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0136】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0137】(実施例7) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gに、前述した化18で表わされ、R¹が

ピリジル基で、R¹⁰がオクチル基で、R¹¹がカルボニルである化合物を0.3gを溶解させた。その後、その溶液に1, 2, 4, 5-テトラキス(プロモメチル)ベンゼンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0138】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0139】(実施例8) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gに、前述した化19で表わされ、R¹がピリジル基で、R^{1'}がピリジル基で、R¹²がウンデシレンで、R¹³がウンデシレンである化合物を0.3gを溶解させた。その後、その溶液にジヨードヘキサンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0140】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0141】(実施例9) 実施例1で説明したのと同様な電解質10gに、前述した化20で表わされ、R¹がピリジル基で、R^{1'}がピリジル基で、R¹⁴がカルボニルで、R¹⁵がカルボニルで、R¹⁶がデシレンで、R¹⁷がデシレンである化合物を0.3gを溶解させた。その後、その溶液にジプロモヘキサンを0.3g溶解させる

ことにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0142】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0143】（実施例10）実施例1で説明したのと同様な電解質10gに、前述した化21で表わされ、R¹がピリジル基で、R^{1'}がピリジル基で、R¹⁸がデシレンで、R¹⁹がデシレンである化合物を0.3gを溶解させた。その後、その溶液にジプロモヘキサンを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0144】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0145】（実施例11）実施例1で説明したのと同様な電解質10gに、前述した化22で表わされ、R¹がピリジル基で、R^{1'}がピリジル基で、R²⁰がカルボニルで、R²¹がノニレンで、R²²がカルボニルである化合物を0.3gを溶解させた。その後、その溶液にジプロモヘキサンを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0146】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0147】（実施例12）実施例1で説明したのと同様な電解質10gに、4,4'-ビピリジルを0.3gを溶解させた。その後、その溶液に前述した化16で表わされ、R¹が臭素で、R²がメチレンオキシドで、R³がスーブチル基で、R⁴がオクタデシル基であるハロゲン含有化合物を0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0148】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0149】（実施例13）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにビピリジルを0.3gを溶解させた。その後、この溶液に、前述した化17で表わされ、R¹が臭素で、R^{1'}が臭素で、R⁵がオキシドで、R⁶がスーブチル基で、R⁷がスーブチル基で、R⁸がドデシレンで、R⁹がオキシドであるハロゲン含有化合物を0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0150】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0151】（実施例14）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにターピリジンを0.3gを溶解させた。その後、その溶液に前述した化18で表わされ、R¹がヨウ素で、R¹⁰がオクチル基で、R¹¹がカルボニル

であるハロゲン含有化合物を0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0152】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0153】（実施例15）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにビピリジルを0.3gを溶解させた。その後、その溶液に前述した化19で表わされ、R¹が臭素で、R^{1'}が臭素で、R¹²がウンデシレンで、R¹³がウンデシレンであるハロゲン含有化合物を0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0154】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0155】（実施例16）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにビピリジルを0.3gを溶解させた。その後、その溶液に前述した化20で表わされ、R¹が臭素で、R^{1'}が臭素で、R¹⁴がカルボニルで、R¹⁵がカルボニルで、R¹⁶がデシレンで、R¹⁷がデシレンであるハロゲン含有化合物を0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0156】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0157】（実施例17）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにターピリジンを0.3gを溶解させた。その後、その溶液に前述した化21で表わされ、R¹が臭素で、R^{1'}が臭素で、R¹⁸がデシレンで、R¹⁹がデシレンであるハロゲン含有化合物を0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0158】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0159】（実施例18）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにビピリジルを0.3gを溶解させた。その後、その溶液に前述した化22で表わされ、R¹が塩素で、R^{1'}が塩素で、R²⁰がカルボニルで、R²¹がノニレンで、R²²がカルボニルであるハロゲン含有化合物を0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0160】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0161】（実施例19）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにPを含有する化合物であるポリビニルフェニルジフェニルホスフィン0.5gを溶解させた。その後、この溶液に、有機ハロゲン化合物である1,6-ジプロモヘキサンを0.5gを溶解させることによ

り、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0162】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0163】（実施例20）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにPを含有する化合物である1，5-ビス（ジフェニル）ホスフィノペンタンを0.3gを溶解させた。その後、この溶液に、有機ハロゲン化物であるエピクロロヒドリンオリゴマーを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0164】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0165】（実施例21）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにSを含有する化合物であるポリビニルフェニルフェニルチオエーテルを0.1gを溶解させた。その後、この溶液に、有機ハロゲン化物であるエピプロモヒドリンオリゴマを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0166】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0167】（実施例22）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにSを含有する化合物であるジエチルスルフィドを1gを溶解させた。その後、この溶液に、有機ハロゲン化物であるエピプロモヒドリンオリゴマを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0168】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0169】（実施例23）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにNを含有する化合物であるポリビニルピリジンとPを含有する化合物であるポリビニルフェニルジフェニルホスフィンとの混合物0.3gを溶解させた。その後、この溶液に、有機ハロゲン化物であるジヨウ化プロパンを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0170】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0171】（実施例24）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにNを含有する化合物であるポリビニルイミダゾールを0.3gを溶解させた。その後、この

溶液に、有機塩化物であるエピクロロヒドリンオリゴマーを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0172】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0173】（実施例25）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにポリアリルジメチルアミンを0.3gを溶解させた。その後、この溶液に1，6-ジプロモヘキサンを0.5gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0174】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0175】（実施例26）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにNを含有する化合物であるポリベンズイミダゾールを0.2gを溶解させた。その後、この溶液に、有機塩化物であるジクロロヘキサンと有機臭化物であるジプロモヘキサンとの混合物0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0176】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0177】（実施例27）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにポリジメチルアミノエチルメタクリレート0.2gを溶解させた。その後、この溶液に1，6-ジプロモヘキサンを0.4gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0178】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0179】（実施例28）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにポリジアリルメチルアミンを0.2gを溶解させた。その後、この溶液に1，6-ジプロモヘキサンを0.4gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0180】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0181】（実施例29）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにポリアリルアミンを0.2gを溶解させた。その後、この溶液に1，6-ジプロモヘキサンを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0182】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0183】（実施例30）実施例1で説明したのと同様な電解質10gにトリス-2アミノエチルアミンを0.2gを溶解させた。その後、この溶液に1,6-ジブロモヘキサンを0.3gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0184】このような電解質組成物を用い、かつゲル化のための熱処理温度を100℃にすること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0185】（実施例31）99.5重量%の1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドと0.5重量%の水からなる混合溶剤に、ヨウ素0.09Mを溶解させた。得られた溶液10gにポリ（4-ビニルピリジン）0.2gを溶解させた後、1,6-ジブロモヘキサンを0.2g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0186】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0187】（実施例32）1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドにプロピレンカーボネートを添加し、得られた溶媒による化テトラプロピルアンモニウム0.5M及びヨウ素0.09Mを溶解させた。得られた溶液10gにポリ（4-ビニルピリジン）0.3gを溶解させた後、1,6-ジブロモヘキサンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。この電解質組成物中のプロピレンカーボネートの含有量は、20重量%であった。

【0188】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0189】（実施例33）1-メチル-3-イソプロピルイミダゾリウムアイオダイドによる化カリウム0.5M及びヨウ素0.09Mを溶解させ、電解質を調製した。この電解質10gに、Nを含有する化合物であるポリ（4-ビニルピリジン）0.3gを溶解させた。その後、その溶液に、有機臭化物である1,6-ジブロモヘキサンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0190】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0191】（実施例34）1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド及び1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムアイオダイドからなる溶媒に、ヨウ素0.09Mを溶解させ、電解質を調製した。この電解質

10gに、Nを含有する化合物であるポリ（4-ビニルピリジン）0.3gを溶解させた。その後、その溶液に、有機臭化物である1,6-ジブロモヘキサンを0.3g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0192】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0193】（比較例1）実施例1で説明したのと同様な電解質10gに、自己組織化を起こす化合物であるポリアクリロニトリル0.2gを溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0194】前述した実施例1で説明したのと同様な光電変換素子ユニットの開口部に注入口から電解質組成物を注入し、電解質組成物をn型半導体電極に浸透させると共に、n型半導体電極と酸化錫電極（導電膜）の間に注入した。

【0195】ひきつづき、光電変換素子ユニットの開口部をエポキシ樹脂で封口した後、50℃で200分間ホットプレートで加熱することにより、光電変換素子、つまり色素増感型太陽電池を製造した。

【0196】（比較例2）アセトニトリルに、よう化リチウム0.5M及びヨウ素0.05Mを溶解させ、電解質を調製した。この電解質90重量%（90g）に10重量%（10g）のポリ（4-ビニルピリジン）（分子量が10000）を添加したところ、ポリ（4-ビニルピリジン）がアセトニトリルに溶解しなかったため、電解質組成物を得ることができなかった。

【0197】（比較例3）プロピレンカーボネートに、よう化リチウム0.5M及びヨウ素0.05Mを溶解させ、電解質を調製した。この電解質90重量%に10重量%（10g）のポリ（4-ビニルピリジン）（分子量が2000）を溶解させた。その後、その溶液に、有機臭化物である1,6-ジブロモヘキサンを10g溶解させることにより、ゲル電解質前駆体である電解質組成物を得た。

【0198】このような電解質組成物を用いること以外は、前述した実施例1と同様にして色素増感型太陽電池を製造した。

【0199】得られた実施例1～34及び比較例1,3の太陽電池を分解し、電解質の状態を確認したところ電解質はゲル化していた。

【0200】また、実施例1～34及び比較例1,3の太陽電池について、擬似太陽光を100mW/cm²の強度で照射した際のエネルギー変換効率を求め、その結果を下記表1、2に示す。次いで、実施例1～34及び比較例1,3の太陽電池を100℃で1ヶ月間貯蔵した後、擬似太陽光を100mW/cm²の強度で照射した際のエネルギー変換効率を求め、これを貯蔵前のエネルギー変換効率と比較し、低下率が10%未満のものをAとし、低下率

が10～50%のものをBとし、低下率が50%を超えるものをCとし、その結果を下記表1、2に示す。

【0201】

【表1】

	元素A の種類	ハロゲン の種類	エネルギー 変換効率 (%)	エネルギー 変換効率 低下率
実施例1	N	Br	6	A
実施例2	N	Br	6	A
実施例3	N	Br	7	A
実施例5	N/化16	Br	6	A
実施例6	N/化17	Br	6	A
実施例7	N/化18	Br	7	A
実施例8	N/化19	I	6	A
実施例9	N/化20	Br	6	A
実施例10	N/化21	Br	7	A
実施例11	N/化22	Br	6	A
実施例12	N	Br/化16	7	A
実施例13	N	Br/化17	6	A
実施例14	N	I/化18	6	A
実施例15	N	Br/化19	7	A
実施例16	N	Br/化20	7	A
実施例17	N	Br/化21	7	A
実施例18	N	Cl/化22	5	A
実施例19	P	Br	8	B
実施例20	P	Cl	8	B
実施例21	S	Br	7	B
実施例22	S	Br	8	B
実施例23	N, P	I	7	B
実施例24	N	Cl	7	A
実施例25	N	Br	9	A
実施例26	N	Br, Cl	7	A
実施例27	N	Br	9	A
実施例28	N	Br	8	A
実施例29	N	Br	6	A
実施例30	N	Br	7	A

【0202】

【表2】

	元素A の種類	ハロゲン の種類	エネルギー 変換効率 (%)	エネルギー 変換効率 低下率
実施例31	N	Br	10	A
実施例32	N	Br	5	A
実施例33	N	Br	6	A
実施例34	N	Br	6	A
比較例1	—	—	4	C
比較例3	—	—	4	C

【0203】表1、2から明らかなように、実施例1～34の太陽電池は、比較例1、3の太陽電池に比べて、エネルギー変換効率が高く、かつ温度上昇によるエネルギー変換効率の低下率を小さいことがわかる。

【0204】なお、前述した実施例においては、n型半導体電極側から太陽光を入射させる例を説明したが、対向電極側から太陽光を入射させる構成の太陽電池にも同様に適用することができる。

【0205】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、湿式の光増感型太陽電池並びに全固体光増感型太陽電池

が有する問題点が解消され、太陽電池のエネルギー変換効率が向上され、さらに太陽電池を高温環境下で使用した際にも高いエネルギー変換効率を得られる電解質組成物、光増感型太陽電池及び光増感型太陽電池の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の色素増感型太陽電池の製造工程を示す模式図。

【図2】実施例1の色素増感型太陽電池を示す断面図。

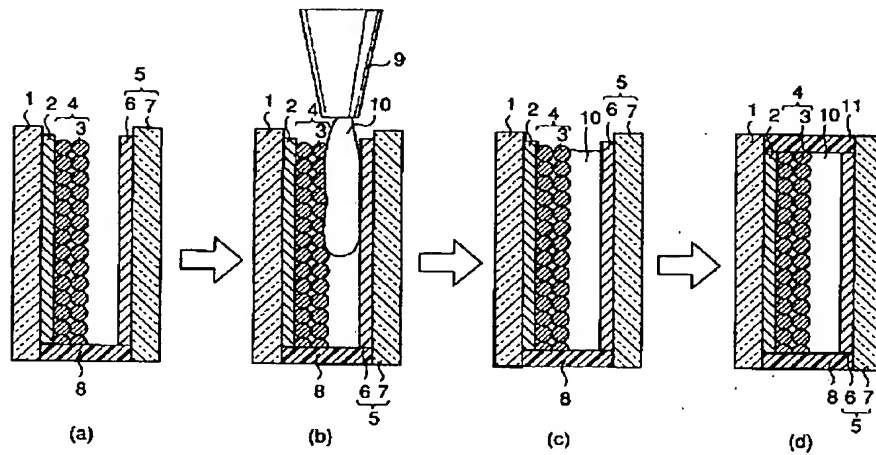
【符号の説明】

1…ガラス基板、

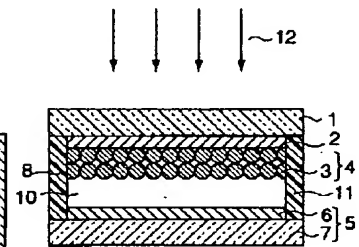
2…透明導電膜、
4…半導体電極、
5…対向電極、
6…導電膜、

7…ガラス基板、
10…ゲル状電解質、
12…入射光。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 米津 麻紀
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 早瀬 修二
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内